

**Elektronentransfer-Reaktionen und Isomerisierungen
im Cyclopropyl- und Allyl-System**

Dieter Schneider

1977

Elektronentransfer-Reaktionen und Isomerisierungen
im Cyclopropyl- und Allyl-System

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Dieter Robert Schneider
aus Erlangen

1977



1. Berichterstatter:

Priv.-Doz. Dr. G. Boche

2. Berichterstatter:

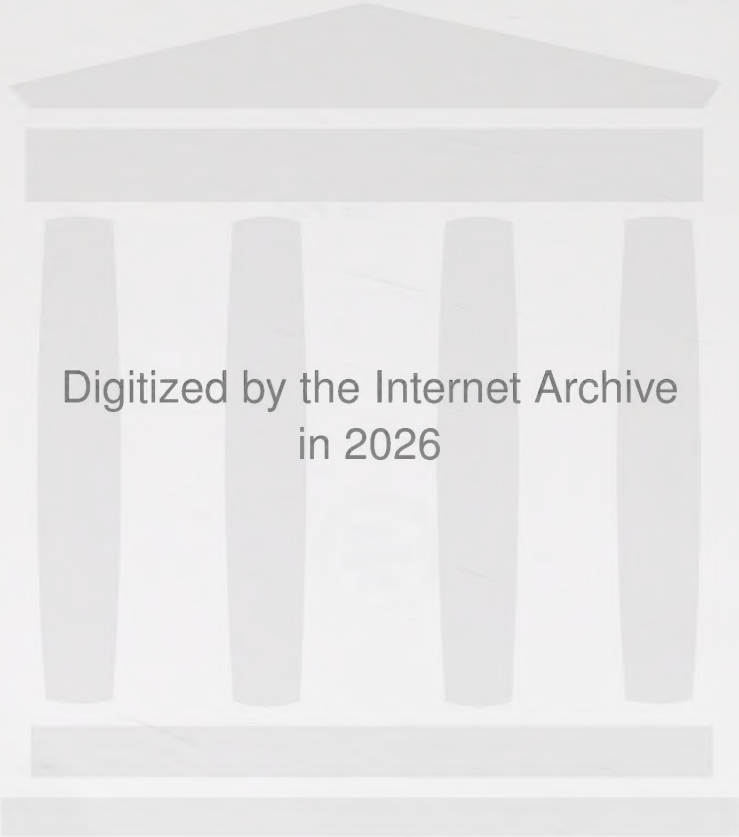
Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung:

23. September 1977

Für Moni





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555616_0003

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Priv.-Doz. Dr. Gernot Boche

am Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von Mai 1973 bis März 1977 durchgeführt.

Herrn Dr. G. Boche danke ich herzlich für viele wertvolle Diskussionen, die Förderung der Arbeit und das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Frau Hildegard Stender gilt mein besonderer Dank für die gute Zusammenarbeit bei zahlreichen Synthesen und Umsetzungen.

Zu Dank verpflichtet bin ich weiterhin den Damen und Herren des physikalischen, mikroanalytischen und massenspektroskopischen Labors für die rasche und zuverlässige Anfertigung der Analysen und Spektren, insbesondere Herrn H. Huber für die jederzeit geleistete Hilfe bei technischen Schwierigkeiten am Gaschromatographen.

Für die Ausführung der Zeichnungen bin ich Fräulein Sonja Nieberl sehr dankbar.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
A) Stereochemie der Ringöffnung von Cyclopropyl- radikal und -anion und Rotationsbarriere von Allylradikal und -anion	1
B) Elektronentransfer auf Cyclopropylhalogenide	7
Ergebnisse und Diskussion	
II. <u>Elektronentransfer auf Cyclopropylhalogenide</u>	11
A) Versuche mit optisch aktiven 1-Halogen-1-methyl- 2,2-diphenylcyclopropanen <u>10</u> , <u>11</u> , <u>12</u>	11
1. Naphthalid und Cyclopropylbromid <u>11</u> : Verände- rung von Gegenion und Lösungsmittel	12
2. Kaliumnaphthalid in THF und die Cyclopropyl- halogenide <u>10</u> , <u>11</u> , <u>12</u> : Effekt eines Kronenethers	13
3. Kaliumnaphthalid und Bromid <u>11</u> : Veränderung der Reaktionstemperatur	14
B) <u>cis/trans</u> -isomere Cyclopropylbromide und Li- thiumnaphthalid in THF	14
1. 1-Brom-2-phenylcyclopropan (<u>18</u>)	16
2. 1-Brom- <u>cis</u> -2,3-dimethylcyclopropan (<u>14</u>)	17
C) Diskussion	17
1. Zur Existenz von Radikalanionen des Typs $[R-X]^{\ominus}$	17
2. Konkurrenz von Elektronenübertragung und In- version	19
3. Zum Mechanismus der Reduktion der optisch akti- ven Halogenide <u>10</u> , <u>11</u> , <u>12</u>	20
a) Zwischenstufenbeweis	20
b) Struktur der Zwischenstufe	21
c) Vorschlag für einen Mechanismus	22

III.	<u>Elektronentransfer auf Cyclopropyllithium-Derivate</u>	26
A)	Reaktionen mit 1-Brom-2,3-diphenylcyclopropan (<u>5</u>)	26
1.	Synthese der Ausgangsverbindungen	26
2.	Umsetzung von <u>5</u> mit Lithium	29
a)	Produktanalyse	29
b)	Nachweis einer durch Lithium katalysierten Ringöffnung von 2,3-Diphenylcyclopropyllithium(<u>6</u>)	33
3.	Umsetzung von <u>5</u> mit Lithiumnaphthalid	36
4.	Umsetzung von <u>5ct</u> mit Natrium und Magnesium	37
B)	Zur Reaktion weiterer Cyclopropyllithium-Derivate mit Lithium oder Lithiumnaphthalid	37
1.	Optisch aktives 1-Lithio-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (<u>13</u>)	38
2.	<u>cis</u> - und <u>trans</u> -1-Lithio-2-phenylcyclopropan (<u>28c</u> und <u>28t</u>)	39
3.	1-Lithio- <u>cis</u> -2,3-dimethylcyclopropan (<u>15</u>)	39
C)	Diskussion	40
1.	Nachweis eines Elektronentransfer-Prozesses	40
2.	Mechanistische Möglichkeiten	40
a)	Planarer Kohlenstoff	41
b)	Trimethylen-Radikalanion	41
c)	Dissoziativer Elektronentransfer auf die C-Li-Bindung?	42
IV.	<u>Kinetische und thermodynamische Untersuchungen am 1,3-Diphenylallylanion <u>7</u></u>	44
A)	Darstellung und Nachweis des (Z,E)-1,3-Diphenylallylanions (<u>Z,E-7</u>)	45
1.	Durch Deprotonierung von <u>cis</u> -1,3-Diphenylpropan (<u>24c</u>)	45
2.	Durch Umsetzung von 1-Brom- <u>cis,trans</u> -2,3-diphenylcyclopropan (<u>5ct</u>) mit Lithium bei -60°C	48

	Seite
B) Kinetik der Isomerisierung des 1,3-Diphenylallylanions <u>Z,E-7</u> nach <u>E,E-7</u>	50
1. Bestimmung der Aktivierungsparameter	50
2. Zur Beteiligung des Gegenions am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt	51
3. Zur Beteiligung von N-Isopropyl-N-cyclohexylamin am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt	52
C) Nachweis des Gleichgewichts zwischen (Z,E) und (E,E)-1,3-Diphenylallylanion <u>7</u>	53
D) Dynamische Phänomene im NMR-Spektrum des 1,3-Diphenylallylanions <u>7</u>	55
F) Diskussion	57
1. Rotationsbarrieren von anderen Allylanionen	57
2. Effekt unsymmetrischer Substitution	60
3. Effekt der Ionenpaar-Bildung	62
4. Grund- und Übergangszustand bei der Isomerisierung des 1,3-Diphenylallylanions <u>7</u>	64
5. Einfluß der Substituenten auf die Ladungsverteilung und den Ionenpaarcharakter	67
a) Grundzustand	67
b) Übergangszustand	69
6. Einfluß der Substituenten auf die Höhe der Rotationsbarriere	70
V. <u>Redoxreaktionen des 1,3-Diphenylallylanions 7</u>	71
A) Reduktion	71
B) Oxidation	73
VI. <u>Die Rotationsbarriere des 1,3-Diphenylallylradikals 2</u>	74
A) Dimerisierungsprodukte des (Z,E)-1,3-Diphenylallylradikals (<u>Z,E-2</u>)	74
B) Rotationsbarriere des 1,3-Diphenylallylradikals <u>2</u>	78
C) Zur Höhe der Rotationsbarriere in Allylsystemen	84

	Seite
VII. <u>Zur Ringöffnung des Cyclopropylradikals</u>	86
A) Synthese der Ausgangsverbindungen	86
B) Umsetzung von <u>cis,trans-2,3-Diphenylcyclopropylquecksilberchlorid (4ct)</u> mit Natriumborhydrid	87
C) Zur Stereochemie der Ringöffnung des Cyclopropylradikals <u>1ct</u>	88
VIII. <u>Zur elektrocyclischen Ringöffnung des Cyclopropylanions</u>	89
A) Untersuchung von 1-Lithio-2,3-diphenylcyclopropan (<u>6ct-Li</u>) und (<u>6cc-Li</u>)	90
B) Reaktionen schwefelsubstituierter Cyclopropylanionen	93
1. Darstellung von Phenylmercapto-Cyclopropanen durch Phasen-Transfer-Katalyse	93
2. Untersuchung von 1-Lithio-1-phenylmercapto- <u>cis,trans-2,3-diphenylcyclopropan (35-Li)</u>	94
3. Untersuchung von 1-Lithio-1-phenylsulfoxyl- <u>cis,trans-2,3-diphenylcyclopropan (38-Li)</u>	96
4. Untersuchung von 1-Lithio-1-phenylsulfonyl-2,3-diphenyl-cyclopropan <u>39ct-Li</u> und <u>39cc-Li</u>	96
C) Schlußfolgerungen	98
1. Ringöffnungstendenz	98
2. Einfluß von Substituenten in Position 2 auf die Existenzfähigkeit von 1,3-Diphenylallyl-anionen	99
3. Ausblick	100
IX. <u>Experimenteller Teil</u>	102
A) Allgemeines	102
1. Physikalische Meßgeräte	102
2. Analysen, Schmelz- und Siedepunkte	102
3. Reinigung der Lösungsmittel und des Schutzgases - Arbeitstechnik bei metallorganischen Umsetzungen	103

4.	Bereitung der Basen und der Radikalanion- lösungen	103
5.	Dickschichtchromatographie	104
B)	Herstellung der Cyclopropylhalogenide	104
1.	Optisch aktive 1-Halogen-1-methyl-2,2-di- phenylcyclopropane <u>10</u> , <u>11</u> , <u>12</u>	104
a)	Racematspaltung von 1-Brom-2,2-diphenyl- c cyclopropancarbonsäure (<u>51</u>)	105
b)	(+)-(S)-1-Chlor-1-methyl-2,2-diphenylcyclo- propan (<u>10</u>)	106
c)	(+)-(S)-1-Brom-1-methyl-2,2-diphenylcyclo- propan (<u>11</u>)	106
d)	(-)-(R)- <u>11</u>	106
e)	(-)-(R)-1-Jod-1-methyl-2,2-diphenylcyclo- propan (<u>12</u>)	106
2.	1-Brom-2-phenylcyclopropan (<u>18</u>)	107
3.	1-Brom- <u>cis</u> -2,3-dimethylcyclopropan (<u>14</u>)	108
4.	1,1-Dibrom- <u>trans</u> -2,3-diphenylcyclopropan (<u>23t</u>)	109
5.	1,1-Dibrom- <u>cis</u> -2,3-diphenylcyclopropan (<u>23c</u>)	110
6.	1-Brom- <u>cis</u> , <u>trans</u> -2,3-diphenylcyclopropan (<u>5ct</u>)	111
7.	1-Brom- <u>cis</u> , <u>cis</u> -2,3-diphenylcyclopropan (<u>5cc</u>)	112
C)	Synthese von deuteriertem <u>23t</u> , <u>5ct</u> , <u>24t</u>	113
1.	Dekadeutero- <u>trans</u> -Stilben (<u>40t</u>)	113
2.	1,1-Dibrom- <u>trans</u> -2,3-dekadeutero-diphenyl- cyclopropan (<u>23t-d₁₀</u>)	114
3.	1-Brom- <u>cis</u> , <u>trans</u> -2,3-dekadeutero-diphenyl- cyclopropan (<u>5ct-d₁₀</u>)	115
4.	1-Brom-1-deutero- <u>cis</u> , <u>trans</u> -2,3-diphenylcyclo- propan (<u>5ct-d₁</u>)	115
D)	Darstellung weiterer Ausgangssubstanzen, Vergleichssubstanzen und Reagentien	115
1.	Optisch aktives 1-Methyl-2,3-diphenylcyclo- propan (<u>16</u>)	115
2.	Eicosahydro-dibenzo [b, k] [1,4,7,10,13,16] hexaoxacyclooctadecin (Dicyclohexyl-18- Krone-6)	116

3.	2-Phenylcyclopropan-carbonsäuremethylester (<u>19</u>)	117
4.	<u>cis</u> -2,3-Dimethylcyclopropan-carbonsäuremethylester (<u>20</u>)	117
5.	<u>trans</u> -1,3-Diphenylpropen (<u>24t</u>)	118
6.	<u>cis</u> -1,3-Diphenylpropen (<u>24c</u>)	118
7.	<u>trans</u> -2-Deutero-1,3-diphenylpropen (<u>24-t-d₁</u>)	119
8.	1,3-Diphenylpropan (<u>26</u>)	119
9.	1,2-Diphenylcyclopropan (<u>25</u>)	120
E)	Synthese der Quecksilber-Organyle	120
1.	<u>cis</u> , <u>trans</u> -2,3-Diphenylcyclopropylquecksilberchlorid (<u>4ct</u>)	120
2.	Versuchte Darstellung von <u>4cc</u>	121
3.	Bis-(<u>cis</u> , <u>trans</u> -2,3-diphenylcyclopropyl)-quecksilber (<u>29</u>)	121
F)	Schwefelhaltige Verbindungen	122
1.	Chlormethylphenylsulfid (<u>41</u>)	122
2.	Chlormethylphenylsulfoxid (<u>33</u>)	122
3.	Chlormethylphenylsulfon (<u>34</u>)	122
4.	1-Phenylmercapto- <u>cis</u> , <u>trans</u> -2,3-diphenylcyclopropan (<u>35</u>)	122
5.	1-Phenylsulfoxyl- <u>cis</u> , <u>trans</u> -2,3-diphenylcyclopropan (<u>38</u>)	123
6.	1-Phenylsulfonyl- <u>cis</u> , <u>trans</u> -2,3-diphenylcyclopropan (<u>39cc</u>)	124
7.	1-Phenylsulfonyl- <u>cis</u> , <u>cis</u> -2,3-diphenylcyclopropan (<u>39cc</u>)	124
8.	Weitere Phenylmercapto-cyclopropane durch Phasen-Transfer-Katalyse	124
G)	Umsetzungen mit Alkalimetallen, bzw. Naphthalin-Radikalanionen	129
1.	<u>11</u> und Naphthalid	129
a)	Veränderung von Gegenion und Lösungsmittel	130
b)	<u>11</u> und Unterschluß Lithiumnaphthalid/THF	132
c)	<u>11</u> /Natriumnaphthalid/HMPT-Aufarbeitung mit D ₂ O	132
d)	<u>11</u> /Kaliumnaphthalid/THF bei -80°C	132

	Seite
e) Kontrollversuche	133
2. Kaliumnaphthalid/THF und <u>10</u> , <u>11</u> , <u>12</u>	133
a) Ohne Kronenether	133
b) Mit Dicyclohexyl-18-Krone-6	134
c) Kontrollversuch	134
3. <u>13</u> und Lithiumnaphthalid, bzw. Lithium	134
4. Reaktion von <u>14</u> und <u>18</u> mit Lithiumnaphthalid bzw. Lithium	135
a) Darstellung der Ester <u>19</u> und <u>20</u>	135
b) Gaschromatographische Analyse	135
c) Umsetzungen von <u>14</u>	136
d) Umsetzungen von <u>18</u>	137
5. Reaktionen von <u>5</u> mit Lithium, Lithiumnaphthalid, Natrium und Magnesium	138
a) Gaschromatographische Analyse	138
b) <u>5ct</u> und Lithium	138
c) <u>5cc</u> und Lithium	140
d) <u>25</u> und Lithium oder Lithiumnaphthalid	140
e) <u>5</u> und Lithiumnaphthalid	140
f) <u>5ct</u> und Magnesium und Natrium	141
6. Umsetzung von <u>Z,E-7</u> und <u>E,E-7</u> mit Lithium, Kalium und Lithiumnaphthalid	141
a) <u>E,E-7</u> und Lithium	141
b) <u>E,E-7</u> und Kalium	142
c) <u>E,E-7</u> und Lithiumnaphthalid	142
H) Reaktionskinetische und thermodynamische Untersuchungen mit <u>7</u>	143
a) Deprotonierung der Propene <u>24</u>	143
b) ¹ H-NMR-Spektrum von <u>Z,E-7</u>	144
c) Kinetische Messungen und Auswertung	145
d) Gleichgewichtsmessungen	151
I) Oxydation von <u>7</u>	
a) Umsetzungen bei Raumtemperatur	153
b) Umsetzungen bei -67°C und -82°C	154

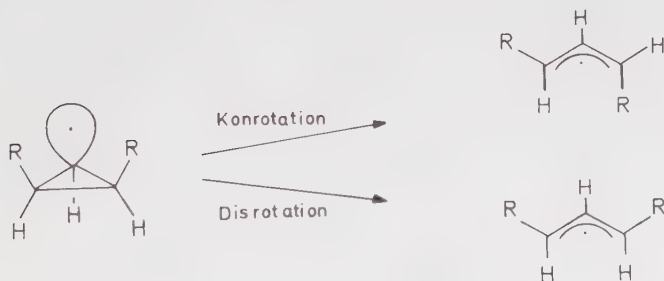
c)	Isolierung der isomeren 1,3,4,6-Tetraphenyl- hexadiene-(1,5) <u>3</u>	154
d)	Viskositätsmessung	156
J)	Umsetzungen mit Quecksilber-Organen	
a)	<u>4ct</u> und Natriumborhydrid	157
b)	Thermolyse von <u>29</u>	158
H)	Zur Ringöffnung von Cyclopropylanionen	158
1.	1-Lithio-2,3-diphenylcyclopropan (<u>6</u>)	158
2.	1-Lithio-1-phenylmercapto- <u>cis,trans</u> -2,3- diphenylcyclopropan (<u>35-Li</u>)	159
3.	1-Lithio-1-phenylsulfoxyl- <u>cis,trans</u> -2,3- diphenylcyclopropan (<u>38-Li</u>)	161
4.	1-Lithio-1-phenylsulfonyl-2,3-diphenylcyclo- propan (<u>39-Li</u>)	161
	Zusammenfassung	165
	Literaturverzeichnis	169

I. Einleitung und Problemstellung

A) Stereochemie der Ringöffnung von Cyclopropylradikal und -anion und Rotationsbarriere von Allylradikal und -anion

Die Stereochemie der Cyclopropylradikal-Ringöffnung führte bei der theoretischen Behandlung zu Widersprüchen. Die Woodward-Hoffmann-Regeln ¹ sagten Konrotation voraus, während verschiedene Rechnungen ² eine Bevorzugung der Disrotation ergaben.

Die experimentelle Klärung des Problems scheiterte bislang an zwei Bedingungen, die ebenso trivial wie schwer erfüllbar sind: Die Reaktion muß erstens überhaupt ablaufen und zweitens die Unterscheidung der mechanistischen Alternativen zulassen.



Das unsubstituierte Cyclopropylradikal öffnet in der Gasphase mit der relativ niedrigen Aktivierungsenergie von 20 - 22 kcal/mol zum Allylradikal ³. Dennoch tritt die Ringöffnung in Lösung nur bei wenigen spezifisch substituierten Cyclopropylradikalen ein ⁴, was mit der hohen Reaktivität von dieser Spezies bei Abstraktionsreaktionen begründbar ist: Cyclopropylradikale sind noch reaktiver als Chloratome ⁵ und haben deshalb in Lösung eine zu kurze Lebensdauer, als daß die - thermodynamisch stark begünstigte ⁶ - Ringöffnung erfolgreich konkurrieren könnte. Damit ist bereits die erste Bedingung, das bloße Eintreten der Reaktion, nur schwer zu erfüllen.

Wenn es nun gelingt, ringoffene Produkte zu erhalten, muß es möglich sein - dies ist hier die zweite Bedingung -, stereoisomere Allylradikale nachzuweisen. Die Rotationsbarriere des Allylradikals, die Auskunft darüber gibt, wie schnell sich die Isomeren ineinander umwandeln, ist zur Zeit noch Gegenstand der Diskussion. Am häufigsten werden Werte zwischen 10 und 15 kcal/mol genannt ⁷.

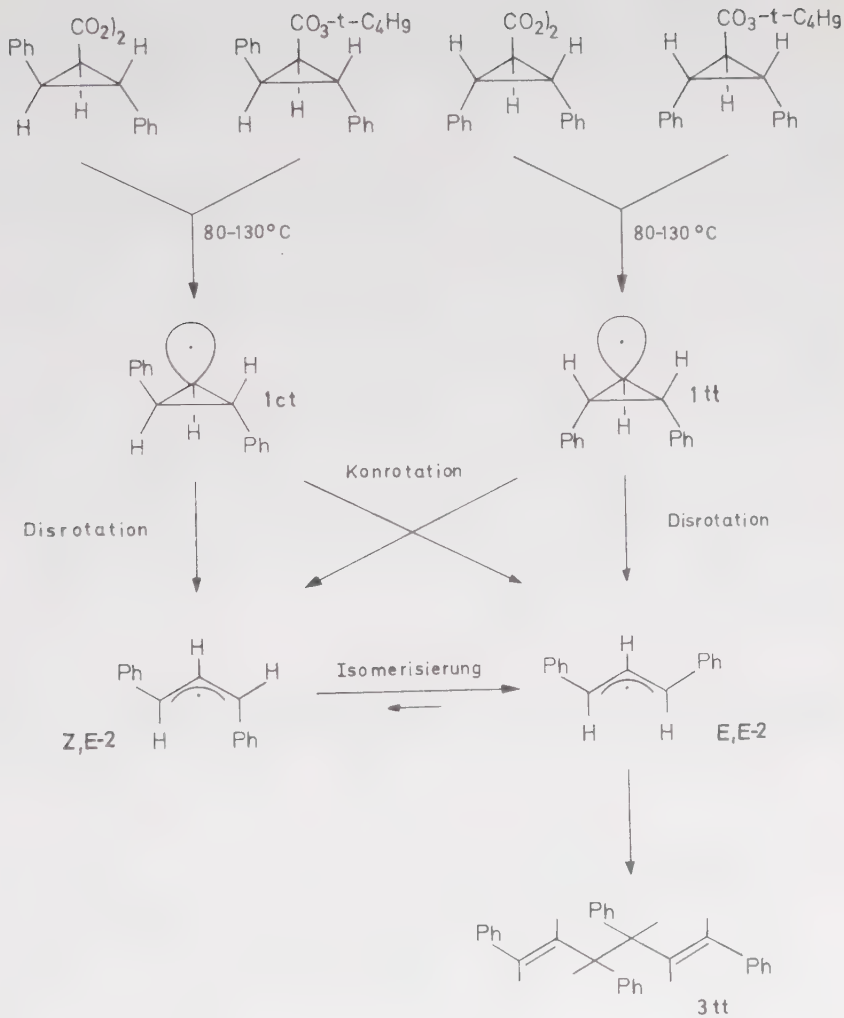
Obwohl dies einer sehr schnellen Rotation des Allylradikals entspricht, kann die diffusionskontrollierte Dimerisierung der Allylradikale noch schneller sein. Die Dimerisierungsprodukte sollten dann Aussagen zur Stereochemie der Allylradikale zulassen.

Der Vergleich der Aktivierungsenergien von Ringöffnung (20 - 22 kcal/mol) und Allylradikal-Rotation (10 - 15 kcal/mol) zeigt aber, daß es nötig sein wird, Substituenten zu finden, welche die beiden Aktivierungsenergien so verändern, daß die erste zur kleineren wird. Andernfalls bräuchte man eine extrem rasche Abfangreaktion für die Allylradikale, ohne daß die Cyclopropylradikale mit abgefangen werden.

Vom Versuch, diese beiden Energiebarrieren durch geeignete Substitution unterschiedlich zu beeinflussen, berichteten erstmals Rüchardt, Boche et al. ⁸. Bei Temperaturen zwischen 80 und 130°C wurden die isomeren 2,3-Diphenylcyclopropylradikale 1ct und 1tt erzeugt, ⁺ die extrem rasch ($k = 10^8 - 10^9 \text{ s}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 1-2 \text{ kcal/mol}$) zum Allylradikal 2 (Z,E-2 oder E,E-2) öffneten ^{4,9}.

Die Stereochemie der ringoffenen Produkte, wie z. B. des Tetraphenylhexadiens 3tt, ließ jedoch nur auf das Vorliegen des Allylradikals E,E-2 schließen: Entweder war durch thermische Isomerisierung der Allylradikale 2 die stereochemische Information verlorengegangen oder aber die Ringöffnung erfolgte nicht stereospezifisch.

⁺) Die Indices c (cis) und t (trans) beziehen sich hier und im folgenden auf die Stellung der Substituenten an C-1. Für die Allylsysteme wird die Z,E-Nomenklatur verwendet.

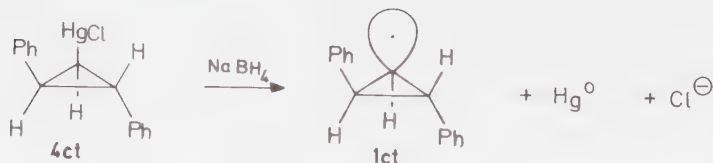


Rüchardt und Sustmann berichteten anschließend von einem kinetischen Kriterium, erhalten aus Konkurrenzexperimenten, wonach die Cyclopropylradikale 1 (1ct und 1tt) bevorzugt disrotatorisch öffneten ⁹. Dieses, von den Autoren selbst als relativ wenig überzeugend bezeichnete Ergebnis ¹⁰, steht im Einklang mit verschiedenen Rechnungen zur Cyclopropylradikal-Ringöffnung ². Es ist bislang das einzige relevante Experiment geblieben.

Einen grundlegenden, methodischen Nachteil bei diesen Thermo-lyse-Experimenten stellt das sichtliche Mißverhältnis der verschiedenen Aktivierungsbarrieren dar: Einem Wert von $\Delta H^\ddagger = 34 - 35$ kcal/mol für die Bildung ⁴ der Cyclopropylradikale 1 stehen 1 - 2 kcal/mol für die Ringöffnung gegenüber, während die bislang unbekannte Rotationsbarriere der Diphenylallylradikale 2 unter 10 kcal/mol liegen dürfte ^{4,7}.

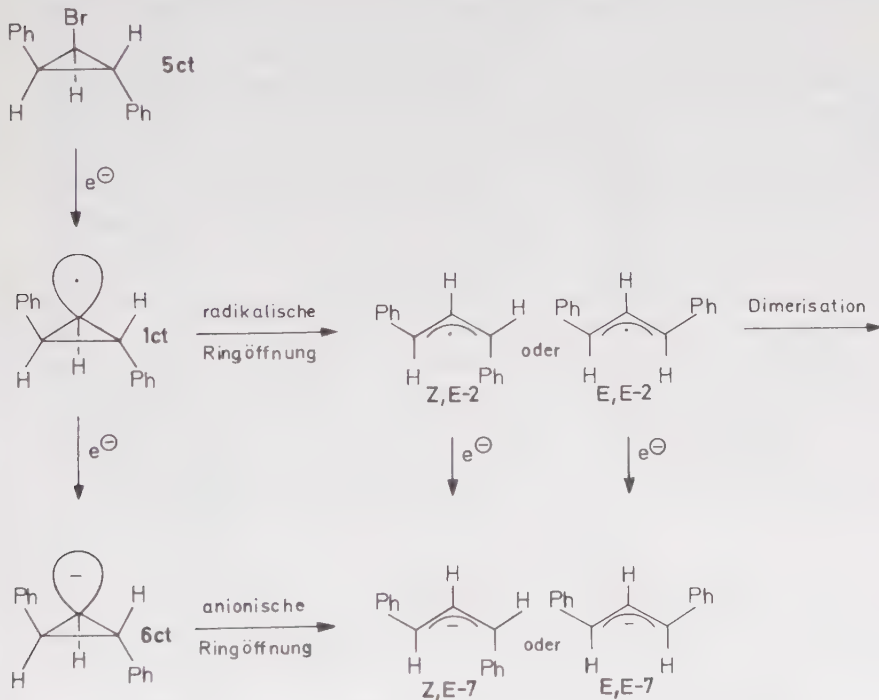
Diesem Mißverhältnis kann nur abgeholfen werden, wenn es gelingt, die Cyclopropylradikale durch Prozesse zu erzeugen, die wesentlich niedrigere Aktivierungsenergien, bzw. erheblich geringere Reaktionstemperaturen erfordern. Photochemische Radikalerzeugung verbietet sich, weil der 2,3-Diphenylcyclopropyl-Chromophor selbst zu komplizierten und vielfältigen Photoreaktionen Anlaß gibt ¹¹.

Eine erste Möglichkeit, bei tiefen Temperaturen Radikale zu erzeugen, besteht in der Umsetzung von Organoquecksilbersalzen mit komplexen Hydriden ¹².



Es wird angenommen, daß nach einem sehr raschen Ligandenaustausch ($\text{Cl} \rightarrow \text{H}$) ein instabiles Organoquecksilberhydrid als H-Donor bei einer Radikalkettenreaktion auftritt. Diese Reaktion läuft selbst bei Temperaturen zwischen -20 und -40°C mit hoher Geschwindigkeit ab ^{12d}.

Eine zweite, gänzlich andere Möglichkeit besteht in der Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Elektronendonatoren.



Im heterogenen System kann das Elektron von Metallen wie Magnesium, Lithium, Natrium oder Kalium ¹³ übertragen werden, während im homogenen System die Radikalanionen verschiedener Aromaten (Biphenyl, Naphthalin etc.) erfolgreich eingesetzt wurden ^{13,14}.

Zugleich stellen alle diese Elektronendonatoren sehr wirksame Abfänger von Radikalen ^{13,14} dar, so daß für entstandenes Allylradikal neben der Dimerisierung (siehe oben) auch die Reduktion zum Allylanion 7 als Abfangreaktion möglich ist. So gebildete Allylanionen könnten - was ebenfalls zu prüfen war - bei Temperaturen um -60°C konfigurationsstabil sein ¹⁵ und ähnlich den Radikal-Dimerisierungsprodukten Aufschluß über die Stereochemie der radikalischen Ringöffnung geben.

Entsteht zusätzlich das Cyclopropylanion 6ct, so eröffnet sich ein neuer Problemkreis: die Stereochemie der Cyclopropylanion-Ringöffnung ^{1,15}. Daß das Cyclopropylanion 6ct möglicherweise den Ring öffnet, legen die Untersuchungen von Boche und Martens am 1-Cyan-2,3-diphenylcyclopropylanion 8ct nahe ¹⁵. Für die theoretisch vorhergesagte Konrotation ¹ konnte dabei ein kinetisches Kriterium erarbeitet werden.



Die Umsetzungen des Bromids 5ct mit Elektronendonatoren und der Quecksilberverbindung 4ct mit komplexen Hydriden berühren also vier verschiedene Themen:

1. Die Stereochemie der Cyclopropylradikal-Ringöffnung
2. Die Rotationsbarriere des Allylradikals
3. Die Stereochemie der Cyclopropylanion-Ringöffnung
4. Die Rotationsbarriere des Allylanions.

Wegen des günstigen Einflusses, den zwei Phenylreste auf die Aktivierungsenergie sowohl der radikalischen wie der anionischen Ringöffnung ausüben, sollten diese vier Themen anhand der Diphenylverbindungen 1 und 2 bzw. 6 und 7 untersucht werden.

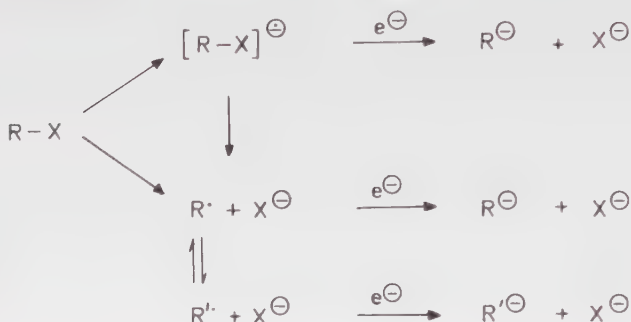
Dabei bietet das 1,3-Diphenylallylanion 7 die Chance, erstmals die Rotationsbarriere eines Allylanions, die nicht durch Ionenpaar-Effekte beeinflusst ist, zu messen. Diese Chance besteht, weil das 1,3-Diphenylallylanion 7 in Tetrahydrofuran (THF) mit Lithium als Gegenion ein Solvens-getrenntes Ionenpaar ¹⁶ bildet, dessen Eigenschaften, wie allgemein angenommen ¹⁷, denen des freien Ions sehr nahe kommen. Liegen dagegen Kontakt-Ionenpaare vor, so ist es durchaus noch unsicher, welchen Einfluß das Gegenion auf das Allylsystem und dessen Rotationsbarriere ausübt. Die Literatur kennt bislang kein einziges Beispiel eines Allylanions, bei dem eine Gegenion-Beteiligung an der Rotation mit Sicherheit ausgeschlossen wurde. Es erhebt sich also die Frage, ob es statthaft ist, von einer Allylanion-Rotationsbarriere überhaupt zu sprechen.

Aus der Annulenchemie ist bekannt, daß bei Systemen gleicher π -Elektronenzahl aber unterschiedlicher Gerüst-Topologie, die Konformations- und Konfigurationsstabilität immer dann höher ist, wenn ein geladenes System vorliegt ¹⁸. Die Kenntnis der Rotationsbarrieren im Allylradikal 2 und Allylanion 7 böte die Möglichkeit zu überprüfen, ob bei Systemen unterschiedlicher π -Elektronenzahl aber gleicher Gerüst-Topologie die Rotationsbarrieren ebenfalls wesentlich durch das Vorhandensein einer Ladung bestimmt werden.

B) Elektronentransfer auf Cyclopropylhalogenide

Ein weiteres Problem blieb bislang unerwähnt. Die obige Formulierung der Reduktion des Cyclopropylbromids 5ct zum Radikal 1ct und dessen Reduktion zum Anion 6ct beinhaltet eine mechanistische Aussage zu den heute viel untersuchten Elektronentransfer-Reaktionen ¹⁴. Sie gilt in dieser verallgemeinerten Form für die Bildung sowohl von Grignard-Verbindungen als auch von Alkalimetall-Organen aus Halogenid und Metall, bzw. aromatischen Radikalanionen.

Zum detaillierten Mechanismus sind jedoch wesentliche Fragen offen. In der vorliegenden Arbeit wurde insbesondere geprüft, ob das Radikalanion des Alkylhalogenids $[R-X]^{\ominus}$ als kinetisch nachweisbare Zwischenstufe auftritt ^{19,20}.

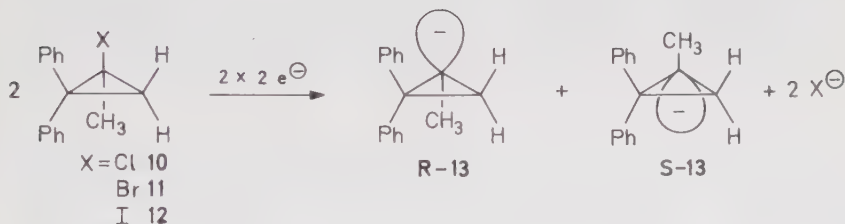


(Gegenionen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

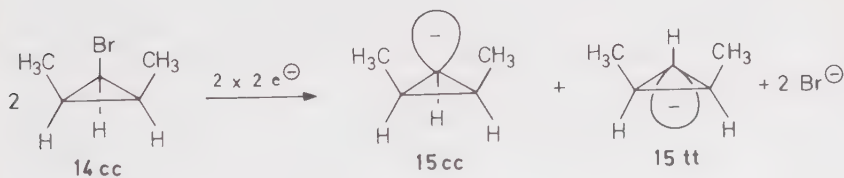
Die Bildung von Radikalen bei diesen Prozessen wurde durch den Einsatz solcher Alkylhalogenide R-X bewiesen, deren Reste R auf der Radikalstufe typische Umlagerungen ($R \rightarrow R'$) eingehen. Bei der kinetischen Behandlung der Umlagerungsprozesse wurde bislang vor allem die Konkurrenz von Umlagerung und Elektronentransfer berücksichtigt ^{14a,21,22}. Daß aber nicht umgelagertes Produkt $R^{\ominus}$ auch durch Elektronentransfer auf das Radikalanion $[R-X]^{\ominus}$ entstehen kann, stellt eine weitere, bislang offene mechanistische Alternative dar. Das vollständige kinetische Schema ist zweifellos sehr komplex. Tritt aber das Radikalanion $[R-X]^{\ominus}$ nicht auf, so muß ein überaus einfaches Ergebnis erhalten werden: Bei einem gegebenen Rest R muß das Produktverhältnis $R^{\ominus}/R'^{\ominus}$ unabhängig vom austretenden Halogenid X sein.

Das Cyclopropylsystem besitzt in diesem Zusammenhang einen besonderen Vorzug: Das pyramidale Radikal invertiert außerordentlich leicht ($k = 10^8 - 10^{10} \text{ s}^{-1}$) ²³, während das ebenfalls pyramidale Anion konfigurationsstabil ist ²⁴ (abgesehen von 2-Acceptor-substituierten Cyclopropylanionen ²⁵). Zudem reagiert das Cyclopropylanion mit THF - bei solchen Umsetzungen ein sehr gebräuchliches Lösungsmittel - erst im Laufe von Stunden, wenn Lithium das Gegenion ist ²⁶.

Präparativ am wichtigsten sind die Reaktionen, bei denen unedle Metalle (Li, Na, K, Mg) als Reduktionsmittel dienen ¹³. So setzte z. B. Walborsky ²¹ die optisch aktiven Halogenide 10, 11 und 12 mit Lithium in THF um und fand teilweise Retention der Konfiguration, in der Reihe Chlor, Brom, Jod mit 67 %, 43 % und 36 % abnehmend.

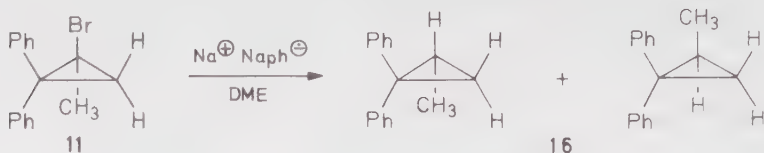


Ebenfalls partielle Retention der Konfiguration fand Dewar ²⁷ bei der Umsetzung der Dimethylverbindung 14cc mit Lithium in THF, bei der die Anionen 15cc und 15tt im Verhältnis 54 : 46 gebildet wurden.

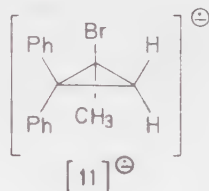
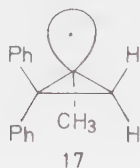


Für die mechanistische Interpretation haben jedoch die Ergebnisse einen schweren Nachteil: Es ist vollkommen offen, welchen Einfluß Oberflächeneffekte auf die Produktverteilung nehmen. Lediglich einmal konnten Oberflächeneffekte ausgeschlossen werden, als eine entsprechende Reduktion in homogener Lösung durchgeführt wurde. Jacobus und Pensak ²⁸ setzten das optisch

aktive Bromid 11 mit Natriumnaphthalid ⁺⁾ in Dimethoxyethan (DME) um und erhielten den Kohlenwasserstoff 16 in 29 % optischer Reinheit mit Retention der Konfiguration.



Dieses Ergebnis wurde mit der Annahme interpretiert, daß Elektronenübertragung auf das Radikal 17 und dessen Inversion mit vergleichbaren Geschwindigkeiten ablaufen. Dagegen glaubten die Autoren nicht an das Auftreten des Radikalanions $[\text{11}]^\ominus$, ohne dies in irgendeiner Form zu begründen.



Ob diese Annahmen zu Recht gemacht wurden, wurde als erstes geprüft.

⁺⁾ "Natriumnaphthalid" und die entsprechenden Bezeichnungen gelten hier und im folgenden für das Radikal-Anion von Naphthalin mit dem jeweiligen Gegenion. Die IUPAC-Bezeichnung lautete in diesem Fall "Natrium Dihydronaphthylid".

Ergebnisse und Diskussion

II. Elektronentransfer auf Cyclopropylhalogenide

A) Versuche mit optisch aktiven 1-Halogen-1-methyl-2,2-diphenyl- cyclopropanen 10, 11, 12

Jacobus und Pensak²⁸ setzten das Cyclopropylbromid 11 mit einer 0.5 m Natriumnaphthalid-Lösung in Dimethoxyethan (DME) um und erhielten das Cyclopropan 16 mit 29 % Retention der Konfiguration (s. Seite 10). Jede weitere Angabe zu den Reaktionsbedingungen fehlt.

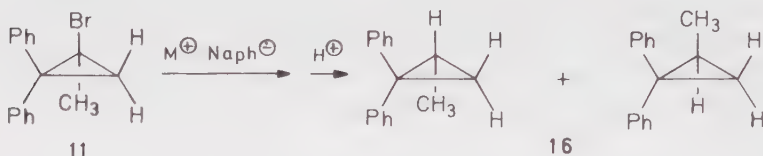
In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb dieses Experiment unter zwei verschiedenen Bedingungen durchgeführt, die auch bei allen folgenden Versuchen (abgesehen von den angegebenen Veränderungen) eingehalten wurden. 'Normale Zugabe' bestand im Zutropfen einer 1.0 m Natriumnaphthalid-Lösung in DME zu einer 1.0 m Lösung von 11 in DME; nach Zugabe von zwei Äquivalenten beobachtete man einen scharfen Farbumschlag vom sich bis dahin gebildeten Dunkelbraun zur tiefgrünen Farbe des Naphthalin-Radikalanions. 'Inverse Zugabe' bestand im Zutropfen einer 1.0 m Lösung von 11 in DME zu einer 1.0 m Natriumnaphthalid-Lösung in DME.

Die Lösungen wurden jeweils eine Minute nach beendeter Zugabe mit Methanol protoniert. Das optisch aktive Cyclopropan 16 ließ sich durch fraktionierte Destillation im Mikromaßstab von anderen Kohlenwasserstoffen (Naphthalin und Dihydronaphthaline) abtrennen. Die Vollständigkeit der Umsetzung und der Trennoperationen wurde jeweils durch Vergleich mit IR- oder NMR-Spektren von authentischem Material sichergestellt. Die Ausbeuten lagen bei einer Ansatzgröße von 1 mmol zwischen 62 % und 86 %.

Für die Umsetzung von 11 mit Natriumnaphthalid in DME ergab sich bei normaler Zugabe 31.1.% Retention, bei inverser Zugabe 28.4 % Retention. Die Übereinstimmung mit dem Literaturwert von 29 % war für beide Zugaberichtungen gut.

1. Naphthalid und Cyclopropylbromid **11**: Veränderung von Gegenion und Lösungsmittel

Wie oben beschrieben wurde **11** mit Naphthalid umgesetzt, wobei Lösungsmittel und Gegenion variiert wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.



% Retention	THF		DME		HMPT	
	normal	invers	normal	invers	normal	invers
Li [⊕]	29.6/0.0	0.0	16.5	0.002	3.0	3.4
Na [⊕]	48.9	21.2	31.1	28.4	2.7	3.0
K [⊕]	53.2	53.5	42.9	45.5	1.8	4.2

Tabelle 1: % Retention der Konfiguration von **16** bei der Reduktion von **11** mit Naphthalid, bezogen auf $\alpha_{546} = 150.65^{\circ}$ von optisch reinem **16**²¹ (HMPT = Hexamethylphosphorsäuretrisamid; normal = **11** vorgelegt, invers = Naphthalid vorgelegt).

Normale und inverse Zugabe erbrachte wiederum meistens übereinstimmende Ergebnisse. Nur bei drei Systemen ergab sich eine signifikante Abweichung: Bei Na[⊕]/THF sowie bei Li[⊕]/THF und DME. Es wird im Kapitel III ausführlich dargestellt, daß dies auf einer Folgereaktion des Cyclopropylanions beruhte.

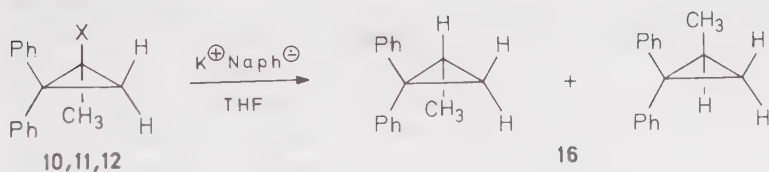
29.6 % Retention mit Lithiumnaphthalid in THF wurden nur mit einem Unterschub an Naphthalid erhalten; die Trennung von Bromid **11** und Kohlenwasserstoff **16** gelang durch präparative Dickschichtchromatographie. Zurückgewonnenes Bromid **11** zeigte 100 % Retention.

Für THF und DME kann der Literatur^{21,24b} entnommen werden, daß die intermediär gebildeten Cyclopropyl-Metallverbindungen rasch mit dem Solvens unter Deprotonierung reagierten (Ausnahme: Li[⊕]

in THF). Für HMPT fehlen entsprechende Angaben. Bei einer Umsetzung von 11 mit Natriumnaphthalid in HMPT wurde deshalb nach einer Minute mit D₂O aufgearbeitet. NMR-spektroskopisch ließ sich kein Deuterium-Einbau nachweisen (Nachweisgrenze ~3 %), die optische Aktivität von 16 entsprach 2.8 % Retention. Es kann angenommen werden, daß das Cyclopropylanion 13 auch mit Lithium und Kalium als Gegenion in HMPT nicht beständig ist. Für alle verwendeten Lösungsmittel/Gegenion-Kombinationen wurde zur Kontrolle optisch aktiver Kohlenwasserstoff 16 fünf Minuten mit einer 1.0 m Naphthalid-Lösung versetzt. In allen Fällen ergab sich 100 % Retention.

2. Kaliumnaphthalid in THF und die Cyclopropylhalogenide 10, 11, 12 : Effekt eines Kronenethers

Mit Kaliumnaphthalid in THF ergab das Bromid 11 die höchste Retention. Deshalb sollte bei Variation des Halogens in diesem System der größte Einfluß auf die Stereochemie der Reduktion beobachtbar sein. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.



% Retention	Kaliumnaphthalid in THF	
	ohne Kronenether	mit Kronenether
Cl <u>10</u>	2.9	0.0
Br <u>11</u>	52.8	6.5
I <u>12</u>	41.0	18.4

Tabelle 2: % Retention der Konfiguration von 16 bei der Reduktion von 10, 11 und 12 mit Kaliumnaphthalid in THF, bezogen auf $\alpha_{546} = 150.65^\circ$ von optisch reinem 16; ²¹ Effekt eines Kronenethers (Naphthalid jeweils zugepufft).

Das Ergebnis war überraschend: Sowohl das Chlorid 10 als auch das Jodid 12 zeigten weniger Retention als das Bromid 11. Es mußte vermutet werden, daß hier ein spezieller Gegenion- bzw. Ionenpaar-Effekt dem der Halogenvariation überlagert ist. Deshalb wurden die Versuche unter Zusatz eines Kronenethers wiederholt, der eine sehr hohe Komplexbildungskonstante für Kaliumionen hat: Dicyclohexyl-18-Krone-6²⁹. Der Bindungszustand entspricht damit dem eines Solvens-getrennten Ionenpaares. Das zeigte sich auch daran, daß das entstehende Kaliumhalogenid nunmehr in Lösung blieb. Der Vermutung entsprechend, änderte sich das Ausmaß an Retention monoton mit dem Atomgewicht des Halogens, jedoch waren alle Werte deutlich niedriger als ohne Zusatz von Kronenether.

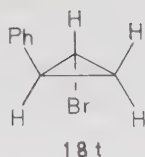
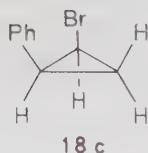
Für Kaliumnaphthalid in THF allein wurde gezeigt, daß die Zugabe-richtung keinen signifikanten Einfluß auf die Retention hatte: Die Werte von normaler (s. Tab. 2) und inverser Zugabe waren für 10 2.9 und 2.8 %, für 11 52.8 und 53.2 % und für 12 41.0 und 40.5 %. Der Kontrollversuch mit optisch aktivem Cyclopropan 16 erbrachte auch mit Kaliumnaphthalid/THF/Kronenether 100 % Retention.

3. Kaliumnaphthalid und Bromid 11: Veränderung der Reaktions- temperatur

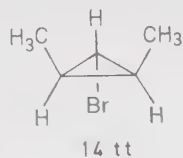
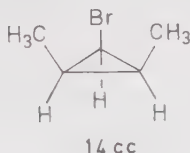
Tropfte man eine 1.0 m Kaliumnaphthalid-Lösung in THF zu einer auf -80°C gekühlten 1.0 m Lösung des Bromids 11 in THF, zeigte der Kohlenwasserstoff 16 mit 47.5 % etwas geringere Retention als bei Raumtemperaturversuchen (~53 %). Inverse Zugabe ist nicht möglich, weil bei tiefen Temperaturen das Naphthalid ausfällt.

B) cis/trans-isomere Cyclopropylbromide und Lithiumnaphthalid in THF

Wie reagieren sekundäre Cyclopropylbromide bei der Reduktion mit Naphthalid? Diese Frage sollte anhand von cis-1-Brom-2-phenyl-cyclopropan (18c) und dessen trans-Isomeren beantwortet werden.



Spielt der Phenylrest bei diesen Elektronentransfer-Reaktionen eine Rolle? Zur Beantwortung dieser Frage wurden cis,cis-1-Brom-2,3-dimethylcyclopropan (14cc) und dessen trans-trans Isomeres 14tt in die Untersuchung miteinbezogen.



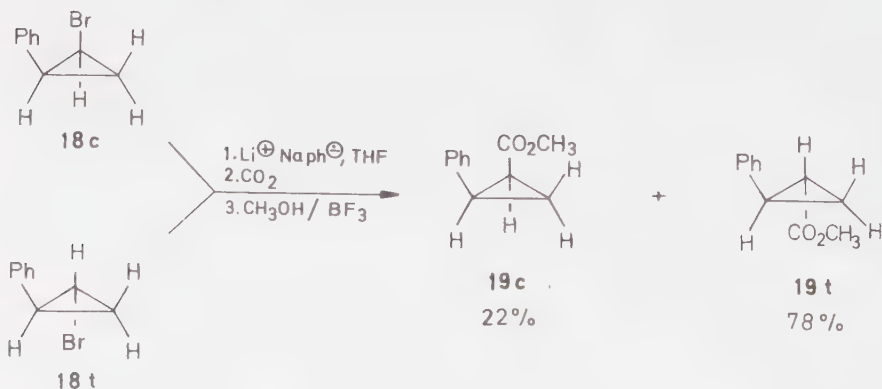
Bei beiden Systemen mußten die entstehenden isomeren Cyclopropylanionen in unterscheidbare Derivate überführt werden; deshalb konnte hier nur mit Lithiumnaphthalid in THF gearbeitet werden (Na^+ und K^+ als Gegenion, bzw. DME und HMPT als Solvens führen sofort zum entsprechenden Kohlenwasserstoff, vgl. A) 1.). Carboxylieren der Anionlösung und Methylieren der so gebildeten Carbonsäuren ergab die bekannten Ester 19 und 20 (Formelzeichnung auf Seite 16 und 17). Das Verhältnis von 19c:19t bzw. 20cc:20tt wurde gaschromatographisch bestimmt; die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material ^{30,31}.

Die Phenylverbindung 18 konnte nur in Form zweier Gemische gewonnen werden, das eine mit einem cis/trans-Verhältnis von 72.7:27.3 (in der Folge mit cis-Gemisch 18 bezeichnet), das andere mit einem cis/trans Verhältnis von 28.4:71.6 (in der Folge mit trans-Gemisch 18 bezeichnet) ³². Die Dimethylverbindung 14 wurde am präparativen Gaschromatographen in die Isomeren getrennt ³³.

Zur Prüfung der Frage, ob das Isomerenverhältnis der isolierten Ester 19 und 20 und das der zugehörigen Cyclopropylanionen gleich ist, wurden cis/trans-Gemische von 14 bzw. 18 durch n-Butyllithium in die Cyclopropylanionen überführt. Die cis/trans-Verhältnisse der daraus gewonnenen Ester 19 und 20 zeigten keine signifikante Abweichung vom jeweiligen cis/trans-Verhältnis der Ausgangsprodukte.

1. 1-Brom-2-phenylcyclopropan (18)

Reduktion des cis-Gemisches 18 mit einer 1.0 m Lithiumnaphthalid-Lösung in THF ergab nach Carboxylieren und Methylieren eine 21.3:78.7 Mischung der Ester 19c:19t. Die entsprechende Umsetzung des trans-Gemisches 18 führte zu einem Verhältnis von 22.7:77.3. Die Verhältnisse sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Die Ausbeuten über drei Stufen lagen zwischen 38 und 53 %. Wie bei den meisten Umsetzungen mit den optisch aktiven Cyclopropylhalogeniden 10, 11, 12 hatte auch hier die Zugaberichtung keinen Einfluß auf die Isomerenverteilung (23.1:76.9 aus dem cis-Gemisch 18, 22.3:77.7 aus dem trans-Gemisch 18, wenn Napthalid vorgelegt wurde).

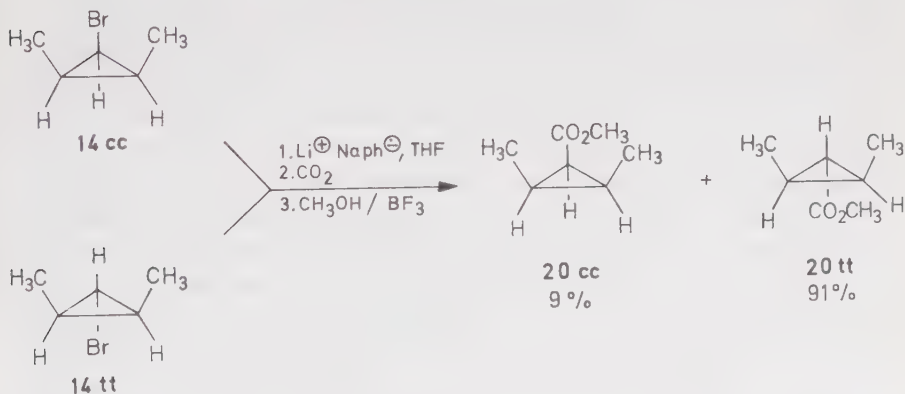


Mit metallischem Lithium entstanden aus dem cis-Gemisch 18 in THF die Ester 19c:19t im Verhältnis 32.9:67.1, aus dem trans-

Gemisch 18 im Verhältnis 13.4:84.6, im deutlichen Unterschied zur Reduktion in homogener Phase.

2. 1-Brom-cis-2,3-dimethylcyclopropan (14)

Reduktion der cis-Verbindung 14cc mit Lithiumnaphthalid in THF ergab nach Carboxylieren und Methylieren die Ester 20cc:20tt im Verhältnis 8.4:91.6. Mit 8.6:91.4 wurde das innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Verhältnis aus der trans-Verbindung 14tt erhalten. Die Zugaberichtung hatte ebenfalls keinen Einfluß auf die Isomerenverteilung (8.8:91.2 aus 14cc und 8.9:91.1 aus 14tt, wenn Lithiumnaphthalid vorgelegt wurde). Die Ausbeuten lagen zwischen 41 und 56 %.



Mit metallischem Lithium entstanden aus 14cc die Ester 20cc:20tt im Verhältnis von 27.3:72.7, aus 14tt im Verhältnis von 38.6:61.4. Der Unterschied zur Reduktion in homogener Phase ist auch hier deutlich.

C) Diskussion

1. Zur Existenz von Radikalanionen des Typs $[\text{R-X}]^{\ominus}$

n-Alkylhalogenide reagieren mit Naphthalin-Radikalanionen unter dissoziativem Elektronentransfer ^{14a}. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Cyclopropylbromide 14 und 18 ergaben mit

Lithiumnaphthalid in THF Produkte, die sich vom Gleichgewichts-gemisch der zugehörigen Cyclopropylradikale ableiteten. In der Einleitung wurde die Möglichkeit einer Reaktionsverzweigung bei der Umsetzung von Alkylhalogeniden mit aromatischen Radikalanionen diskutiert. Sie sollte sich durch partielle Retention der Konfiguration in den Produkten erkennen lassen; dem lag die Annahme zugrunde, daß $[R-X]^{\ominus}$ mit Naphthalid zumindest unter partieller Retention reagiert.

Aus dem hier beobachteten Verlust der Konfiguration folgt, daß für die Cyclopropylbromide 14 und 18 das zugehörige Radikalanion keine kinetisch nachweisbare Zwischenstufe darstellt. Durch die Puls-Radiolyse-Studien von Dorfman ³⁴ ist die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung vom Naphthalid auf n-Butylbromid bekannt: Für freies Naphthalin-Radikalanion in THF ist $k = 3.3 \cdot 10^7$ l/mol s, für Natriumnaphthalid, das in THF Kontakt-Ionenpaare bildet, ist $k = 4 \cdot 10^5$ l/mol s. Für Lithiumnaphthalid (ein Solvens-getrenntes Ionenpaar in THF ^{17b}) sollte der k-Wert dazwischen liegen. Damit kann ausgeschlossen werden, daß lokale Konzentrationsgradienten Einfluß auf die Produktverteilung nahmen, denn die Diffusion ist mit $k = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ rund dreihundertmal schneller als die schnellste gemessene Elektronenübertragung. Das hypothetische Radikalanion hätte also - insbesondere bei inverser Zugabe mit Naphthalid-Überschuß - die gleiche Konzentration an Naphthalid vorgefunden wie die Cyclopropylbromide 14 und 18.

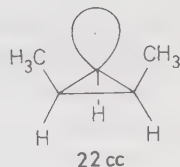
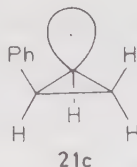
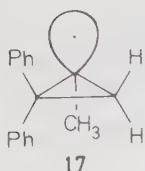
Über die Zerfallsgeschwindigkeit von möglichen Radikalanionen des Typs $[R-X]^{\ominus}$ läßt sich aus diesen Experimenten keine Aussage ableiten, weil die Geschwindigkeitskonstante der Elektronenübertragung auf $[R-X]^{\ominus}$ unbekannt ist.

Das optisch aktive Chlorid 10 reagierte mit Kaliumnaphthalid in THF bei Zusatz eines Kronenethers ebenfalls unter vollständiger Racemisierung (s. Tabelle 2, S. 13). Dies ist somit das dritte Beispiel für ein Cyclopropylhalogenid, das unter dissoziativem Elektronentransfer mit Naphthalid reagiert.

Daß bei anderen Bedingungen die optisch aktiven Cyclopropylhalogenide 10, 11, 12 unter teilweiser Retention reagierten (s. Tabelle 1 und 2), geht auf einen anderen Mechanismus zurück, der anschließend näher diskutiert wird (Punkt 3).

2. Konkurrenz von Elektronenübertragung und Inversion

Aus dem Verlust der Konfiguration - bei den Umsetzungen von 14cc, 14tt und von 18c, 18t mit Lithiumnaphthalid jeweils in THF - folgt unmittelbar ein zweites Ergebnis: Die Geschwindigkeit der Inversion von sekundären Cyclopropylradikalen, wie z. B. 21c und 22cc, muß größer sein als die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung durch Naphthalin-Radikalanionen.



Primäre Alkylradikale reagieren mit Natriumnaphthalid in DME (Solvens-getrenntes Ionenpaar ^{17b}) mit $k = 1.6 \cdot 10^9 \text{ l/mol s}^{35}$. Es darf angenommen werden, daß dieser k -Wert für alle Solvens-getrennten Ionenpaare gilt, insonderheit also für Lithiumnaphthalid in THF; ebenso sollte sich der k -Wert nur unwesentlich ändern, wenn statt primärer Alkylradikale Cyclopropylradikale reagieren. Dies vorausgesetzt, folgt, daß für die Inversionsfrequenz der Cyclopropylradikale 21c und 21t sowie 22cc und 22tt etwa $5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ als untere Grenze abzuschätzen ist. Das stimmt mit den Ergebnissen von Fessenden und Schuler überein, die durch die Interpretation von ESR-Spektren für die Inversionsfrequenz des Cyclopropylradikals auf einen k -Wert von $10^8 - 10^{10} \text{ s}^{-1}$ kamen ^{23a}. Nachdem das Bromid 11 sowohl mit Lithiumnaphthalid in THF als auch mit Natriumnaphthalid in DME jeweils etwa 30 % Retention ergab, kann man für das tertiäre Radikal 17 etwa $k = 1 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ als untere Grenze der Inversionsfrequenz abschätzen. Daß diese 30 % Retention aber vermutlich über einen anderen Reaktionsweg entstanden, wird im folgenden näher erläutert.

3. Zum Mechanismus der Reduktion der optisch aktiven Halogenide
10, 11, 12

Bis auf die Umsetzung von 10 und Kaliumnaphthalid/Kronenether in THF (s. o.) ergaben alle Experimente mit den optisch aktiven Halogeniden 10, 11, 12 partielle Retention, deren Ausmaß abhängig war vom austretenden Halogenid, vom Gegenion des Naphthalids und vom Lösungsmittel.

a) Zwischenstufenbeweis

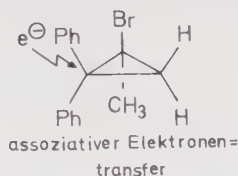
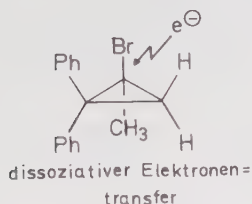
Die Experimente mit Kaliumnaphthalid/Kronenether in THF und den drei verschiedenen Halogeniden 10, 11, 12 zeigten, daß ein und derselbe Elektronen-Überträger unterschiedliche Retention in Abhängigkeit vom Halogen verursachte. Damit ist eine halogenhaltige Zwischenstufe kinetisch nachgewiesen.

Ein weiteres Phänomen ist ohne die Annahme einer von 17 verschiedenen Zwischenstufe nicht zu verstehen: Ob bei vorgelegtem Halogenid das Naphthalid zugetropft wurde - normale Zugabe, Unterschuß an Naphthalid - oder ob bei vorgelegtem Naphthalid das Halogenid zugetropft wurde - inverse Zugabe, Überschuß an Naphthalid - es ergab sich immer die gleiche prozentuale Retention. Wäre ausschließlich das Cyclopropylradikal 17 als Zwischenstufe zu formulieren, dann müßte mit einem Überschuß an Naphthalid erheblich mehr Retention gefunden werden als mit einem Unterschuß.

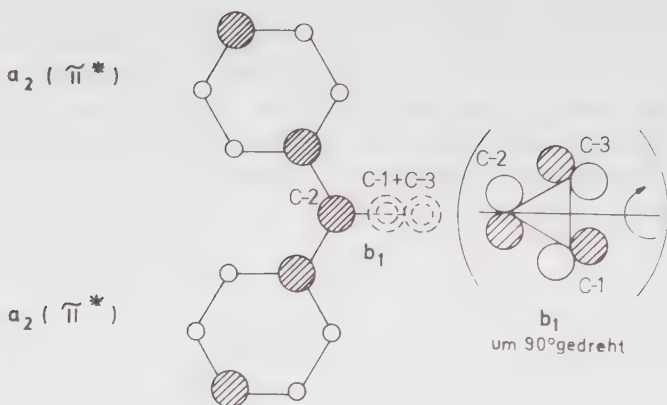
Mit dem Nachweis einer von 17 verschiedenen Zwischenstufe wird also neben der Halogenabhängigkeit der Retention auch deren Abhängigkeit von Lösungsmittel und Gegenion erklärbar. Die einfachste Beschreibung dürfte so lauten: Die Natur der austretenden Gruppe beeinflusst die Bildungsgeschwindigkeit und die Lebensdauer der Zwischenstufe $[R-X]^{+}M^{\ominus}$, wobei als austretende Gruppe das Halogenid $X^{\ominus}$ zusammen mit Lösungsmittel und Gegenion $M^{\oplus}$ verstanden werden muß. Umgekehrt müßte ja gefordert werden, daß beim alleinigen Auftreten des Cyclopropylradikals 17 als Zwischenstufe auch keine Abhängigkeit der Retention von Gegenion und Lösungsmittel vorliegt.

b) Struktur der Zwischenstufe

Die Struktur der postulierten Zwischenstufe kann nicht so aussehen, wie bei den in der Literatur diskutierten Beispielen ^{14a,36} wonach das zusätzliche Elektron von einem antibindenden C-X-Orbital oder einem unbesetzten Atomorbital des Halogens X aufgenommen wird. Diese Lokalisierung verursacht nämlich dissoziativen Elektronentransfer.



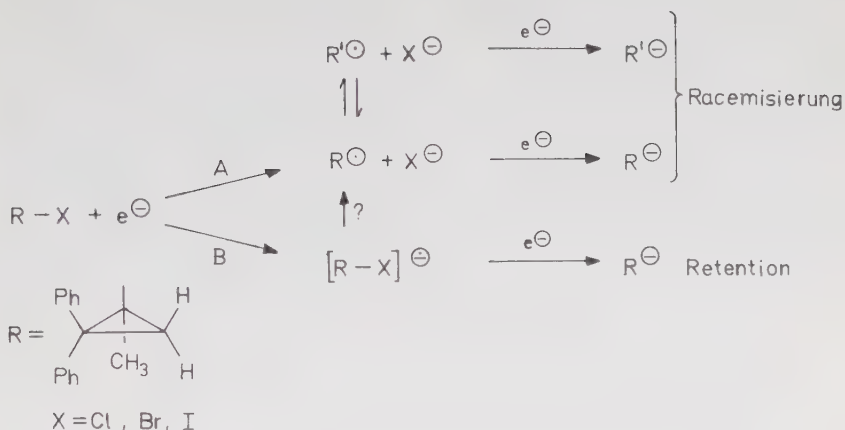
Vielmehr muß hier das zusätzliche Elektron vom LUMO des Diphenylcyclopropylsystems aufgenommen werden; dadurch kommt kein dissoziativer Elektronentransfer zustande. Das zur Aufnahme des Elektrons benötigte Orbital läßt sich als Linearkombination der a₂ (π*)-Orbitale der beiden Phenylreste (Klassifikation nach der C_{2v}-Punktgruppe) und des unbesetzten b₁-Walsh-Orbitals des Cyclopropan darstellen. Berechnungen von Jörgenson und Salem zufolge ³⁷ liegen die entsprechenden Orbitale von Benzol und Cyclopropan energetisch fast gleich, so daß eine erhebliche Absenkung des untersten der so gebildeten, neuen Molekülorbitale zu erwarten ist.



Das 2,2-Diphenylcyclopropylsystem läßt sich am ehesten mit dem 1,1-Diphenylethylen oder dem Tetraphenylethylen vergleichen, beides Verbindungen, die leicht Radikalanionen bilden. Das Halbwellenpotential (gegen die Standard-Kalomel-Elektrode in 75 % wässrigem Dioxan) ist mit 2.60 V für Naphthalin und 1,1-Diphenylethylen identisch; Tetraphenylethylen, mit 2.2 V, wird noch leichter reduziert ^{17b}. Die Elektronenübertragung zwischen solchen Systemen vollzieht sich mit Geschwindigkeitskonstanten von $10^6 - 10^9$ l/mol s, wobei generell ein Potentialgefälle die Reaktion schneller macht.

c) Vorschlag für einen Mechanismus

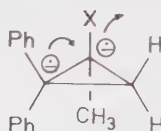
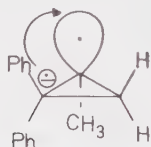
Zweifelsohne reichen die vorliegenden Daten noch nicht aus, um für den wirklichen mechanistischen Verlauf den Beweis antreten zu können. Es kann aber ein Vorschlag gemacht werden:



Um das vom Naphthalid übertragende Elektron konkurrieren zwei Acceptoren, die C-X-Bindung und das Diphenylcyclopropylsystem, womit sich zwei getrennte Reaktionswege ergeben. Weg A führt unter dissoziativem Elektronentransfer zum Cyclopropylradikal 17, das infolge sehr rascher Inversion vollständig racemisiertes Produkt liefert.

Weg B führt zum oben beschriebenen Radikalanion, bei welchem das Elektron im Diphenylcyclopropylteil lokalisiert ist. Dieses Radikalanion besitzt eine vergleichsweise große Lebensdauer. Die Weiterreaktion ist erst mit einem neuen Naphthalin-Radikalanion möglich, wobei ganz normal die C-X-Bindung unter dissoziativem Elektronentransfer gespalten wird. Diesmal aber entsteht ein "Cyclopropylradikal-Radikalanion", wobei das Radikalanion-System und das Cyclopropylradikal-System nur wenige Ångström voneinander entfernt sind. Bevor das Cyclopropylradikal seine Konfiguration verlieren kann, wird es durch das Elektron im Diphenylcyclopropylteil zum konfigurationsstabilen Cyclopropylanion reduziert. Das zusätzliche Elektron wirkt somit als intramolekularer Radikalfänger. Eine hiervon nicht unterscheidbare Alternative besteht in der Reaktion des Radikalanions mit dem

Elektron im Diphenylcyclopropylteil mit Naphthalid zu einem Teilchen, das ein zweites Elektron nunmehr in die C-X-Bindung aufnimmt. Das C-X-Radikalanion wird vom bereits vorhandenen Elektron im Diphenylcyclopropylteil in das konfigurationsstabile Cyclopropylanion überführt. - Die beiden Alternativen unterscheiden sich also nur darin, ob bei der Weiterreaktion zuerst die C-X-Bindung gespalten wird und das bereits vorhandene Elektron das neugebildete Radikal durch äußerst rasche Reduktion an der Racemisierung hindert oder ob das C-X-Radikalanion entsteht, das vor der Dissoziation durch das andere Elektron aus dem Diphenylcyclopropylteil direkt zum Cyclopropylanion reduziert wird.



Der vorgeschlagene Mechanismus für die Entstehung der Produkte mit Retention der Konfiguration hat große Ähnlichkeit mit einer Käfigrekombination. Alle bisher bekannten Beispiele für Abfangreaktionen von Cyclopropylradikalen mit partieller optischer Aktivität sind in der Tat Käfigreaktionen oder entsprechen zumindest Käfigreaktionen: Walborsky berichtete von optisch aktiven Rekombinationsprodukten bei einer Perester-Thermolyse ^{23b}, von optisch aktiven Anionen bei der Reaktion von 10, 11 und 12 mit Lithiummetall ²¹ und mit Magnesiummetall ²², und Altman fand geringe optische Aktivität bei Zinnhydrid-Reduktionen von 11, die er auf Käfigreaktionen zurückführte ³⁸. In Einklang mit den hier gewonnenen Ergebnissen beobachtete Walborsky jedoch bei der Reduktion des optisch aktiven Bromids 11 mit sehr hohen Konzentrationen von Natrium in flüssigem Ammoniak (9.2 %) vollständig racemischen Kohlenwasserstoff 16, wenn in homogener Phase gearbeitet wurde ³⁹. Dies alles bestätigt, daß Cyclopropylradikale so schnell invertieren, daß ihr Abfangen vor der Äquilibrierung nur möglich ist, wenn man Bedingungen ähnlich wie bei Käfigreaktionen schafft. -

Ob der erste Schritt auf Weg B möglicherweise reversibel ist und ob das Material, welches sich auf diesem Weg befindet, unter vollständiger oder partieller Retention abreagiert, sind offene Fragen. Lediglich ein Minimum von 53 % Retention auf Weg B kann gefordert werden.

Der Effekt von Gegenion und Lösungsmittel auf die Retention beruht demnach auf der unterschiedlichen Beeinflussung der Geschwindigkeiten, mit denen Weg A und Weg B beschritten werden. Unpolare Lösungsmittel und die Bildung von Naphthalid-Kontaktionenpaaren begünstigen offenbar Weg B.

Die Halogenvariation verändert ebenfalls das Geschwindigkeitsverhältnis der Wege A und B. Literaturangaben ⁴⁰ zufolge kann Weg A bis zu 10^5 mal schneller beschritten werden ⁴⁰, wenn für X = Chlor X = Jod steht. Ist dies auch hier der Fall, dann muß die Reaktion über Weg B ebenfalls ungefähr um diesen Faktor beschleunigt werden. Dazu müßte die Lage des unbesetzten Orbitals, welches das antibindende Elektron aufnimmt (vgl. S. 21), in der Reihe Cl, Br, J immer stärker abgesenkt werden. Überlegungen zum induktiven und mesomeren Effekt der Halogene lassen jedoch den umgekehrten Trend vermuten! Jüngst durchgeführte Messungen zur Elektronenaffinität von Benzol, Fluor-, Chlor- und Brombenzol mit der Elektronen-Transmissionsspektroskopie zeigten aber, daß die Lage des ersten unbesetzten Orbitals tatsächlich in der geforderten Reihenfolge sinkt ⁴¹.

Die Diskussion läuft letztlich darauf hinaus, daß bei den optisch aktiven Halogeniden 10,11 und 12 der energetische Abstand zwischen den beiden Orbitalen, die bei dissoziativem und assoziativem Elektronentransfer (Weg A und Weg B) beteiligt sind, in der Reihe Chlor, Brom, Jod kleiner wird. Nur das kann erklären, daß hier das Jodid 12 die höchste Retention zeigt. 10,11 und 12 reagieren an Lithium- ²¹ und Magnesiummetalloberflächen ²² offenbar nach anderen Mechanismen, denn das Jodid 12 wird dabei immer mit der geringsten Retention zum Cyclopropan 16 reduziert.

Der in der vorliegenden Arbeit beobachtete minimale Effekt der Temperatur auf die Retention ist plausibel, denn das Verhältnis der k-Werte von Weg A und B, beides Elektronentrans-

fer-Reaktionen, sollte bei ein und demselben System nur wenig temperaturabhängig sein.

Unser Verständnis von Elektronentransfer-Prozessen ist noch sehr mangelhaft, ein geschlossenes mechanistisches Bauwerk noch nicht errichtet. Für dieses und das folgende Kapitel kann ein Zitat von John F. Garst als relativierendes und zugleich bestärkendes Motto dienen ^{42b}: "With present experimental knowledge, Occam's razor finds more application in the field of electron transfer chemistry than it should."

III. Elektronentransfer auf Cyclopropyllithium-Derivate

Wie in Kapitel II gezeigt wurde, lassen sich Cyclopropylradikale durch dissoziativen Elektronentransfer auf Cyclopropylhalogenide darstellen. Damit besteht die Möglichkeit, aus 1-Brom-2,3-diphenylcyclopropan bei Raumtemperatur oder darunter das 2,3-Diphenylcyclopropylradikal 1 zu erzeugen, um die Stereochemie der Ringöffnung dieses Radikals zu studieren (vgl. dazu die Einleitung). Die Frage stellt sich jedoch, inwieweit Komplikationen durch eine mögliche Beteiligung der Phenylreste an den Elektronentransfer-Reaktionen eintreten können.

A) Reaktionen mit 1-Brom-2,3-diphenylcyclopropan (5)

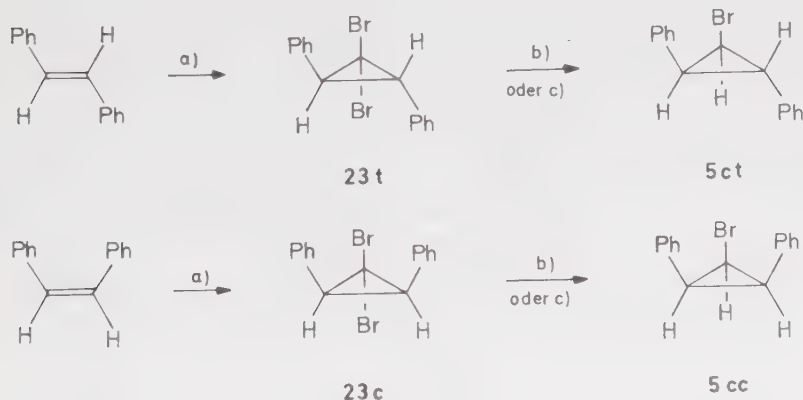
1. Synthese der Ausgangsverbindungen

trans-Stilben reagiert nach Dehmlow ⁴³ mit Dibromcarben, durch Phasen-Transfer-Katalyse erzeugt, in 30 % Ausbeute zum 1,1-Dibrom-trans-2,3-diphenylcyclopropan (23t) (Formelschema auf Seite 27). Unter Verwendung eines Vibromischers ⁴⁴ zur besseren Durchmischung und mit Methylenchlorid als Co-Solvens konnte die Ausbeute auf über 80 % gesteigert werden. Die Reduktion von 23t mit Triphenylzinnhydrid ⁴⁵ sollte 1-Brom-cis,trans-2,3-diphenylcyclopropan (5ct) ergeben. Durchführung dieser Reduktion in THF ergab neben unverändertem Ausgangsprodukt 23t

jedoch kein 5ct, dafür aber trans-1,3-Diphenylpropen (24t); in Hexan jedoch entstand 5ct, das in rund 70 % Ausbeute als kristalliner Festkörper isoliert werden konnte.

Die schonende Abtrennung von mitentstandenen Triphenylzinnbromid gelang nur durch Schütteln des rohen Reduktionsansatzes mit wässriger Kaliumfluorid-Lösung. Dadurch gebildetes Triphenylzinnfluorid ließ sich leicht abfiltrieren. Dieses Verfahren ist allgemein bei Zinnhydrid-Reduktionen anwendbar.

Bei einer einfacheren Darstellung wird aus 23t durch Halogen-Metall-Austausch mit n-Butyllithium und Protonierung mit Methanol bei -100°C 5ct in Ausbeuten zwischen 80 und 87 % gewonnen ⁴⁶. Die Darstellung der entsprechenden cis-Verbindungen 23c und 5cc bereitete äußerste Schwierigkeiten. Erst nach sehr mühsamer und langwieriger Optimierung konnte eine Vorschrift erarbeitet werden, die es ermöglicht, reproduzierbar 1 % (!) Ausbeute an 5cc (in Form farbloser Kristalle) über zwei Stufen zu erhalten.



a) CHBr_3 , 50 proz. NaOH, Benzyltriethylammoniumchlorid.

Ausbeute 23t: 79 - 87 %; 23c: 8 - 10 %

b) $\text{Ph}_3\text{SnH/hv/Hexan}$. Ausbeute 5ct: 65 - 73 %

5cc: 10 - 12 %

c) n-Butyllithium/THF/ -100°C ; Ethanol. Ausbeute 5ct: 82 - 89 %;

5cc: 0 - 15 %.

Die Schwierigkeiten bei der Darstellung der cis-Verbindungen 23c und 5cc beruhen auf deren Zersetzlichkeit bei Temperaturen über 60°C, bei der Chromatographie an allen gebräuchlichen Materialien, beim Lösen in Hydroxyl-haltigen Lösungsmitteln und auf der sehr geringen Kristallisationsneigung dieser Verbindungen.

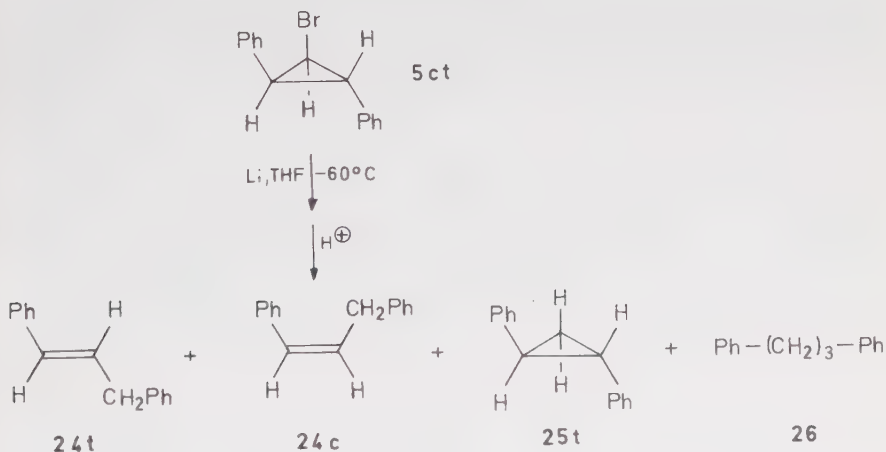
Der Strukturbeweis für 5ct und 5cc folgt aus der Herstellung, aus der Umwandlung von 5ct in trans-1,2-Diphenylcyclopropan 25t, bzw. von 5cc in cis-1,2-Diphenylcyclopropan 25c jeweils mit n-Butyllithium in THF und anschließender Hydrolyse sowie aus den ¹H-NMR-Spektren. 5ct zeigt neben den Phenylprotonen um $\delta = 6.9$ ppm ein ABX-Muster der Cyclopropanprotonen: 1-H absorbiert als Doppeldublett bei $\delta = 3.37$ ppm, 2-H und 3-H als Multiplett zwischen $\delta = 2.3$ und 2.7 ppm. Die Phenylprotonen von 5cc absorbieren als breites Multiplett um $\delta = 6.8$ ppm, während 1-H (als Triplett bei $\delta = 3.72$ ppm) sowie 2-H und 3-H (als Dublett bei $\delta = 2.63$ ppm) ein AB₂-System bilden. Die Kopplungskonstante von 8.0 Hz ist charakteristisch ⁴⁷ für die cis-Konfiguration bei Cyclopropanen.

Bei der Reduktion von 23c mit n-Butyllithium bei -100°C und anschließender Hydrolyse ließen sich im NMR-Spektrum auch Signale erkennen, die vermutlich zum trans,trans-Isomeren 5tt gehörten: Ein Dublett bei $\delta = 2.9$ ppm (zwei Protonen) und ein Triplett bei $\delta = 3.6$ ppm (ein Proton) als AB₂-System mit einer für die trans-Konfiguration am Cyclopropan typischen Kopplungskonstante ⁴⁷ von 4.5 Hz. Die Substanz ließ sich nicht isolieren, da sie nicht kristallisierte und sich a) schon bei 0°C innerhalb weniger Stunden zersetzte und b) auch bei der Chromatographie an Florisil, Aluminium- und Siliciumoxid nicht stabil war.

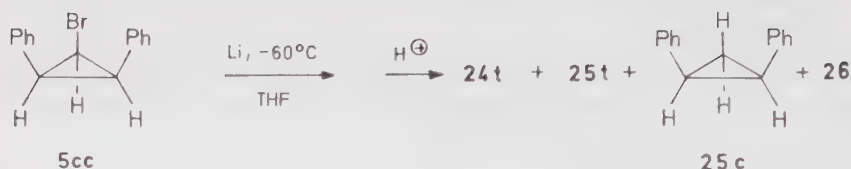
2. Umsetzung von 5 mit Lithium

a) Produktanalyse

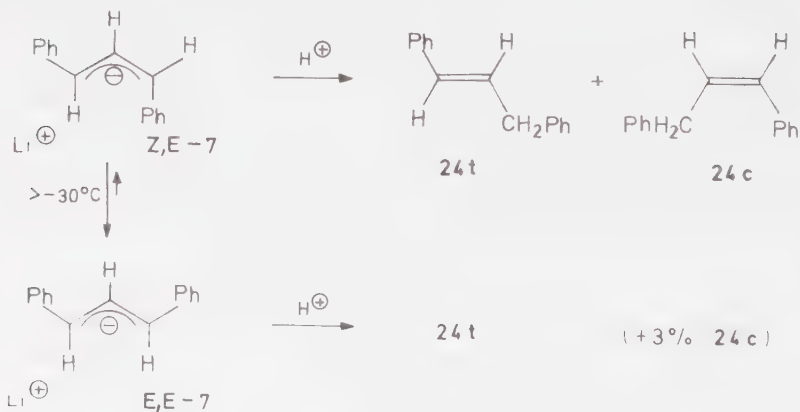
Ließ man 5ct in THF bei -60°C mit metallischem Lithium reagieren, beobachtete man eine sich rasch vertiefende Rot-Färbung der Lösung; diese Farbe verschwand schlagartig beim Protonieren z. B. mit Methanol. Nach zwei Stunden Reaktionsdauer war die Umsetzung gewöhnlich vollständig. Die Produkte - cis- und trans-1,3-Diphenylpropen (24c und 24t), trans-1,2-Diphenylcyclopropan (25t) und 1,3-Diphenylpropan 26 - wurden durch NMR-spektroskopischen und gaschromatographischen Vergleich mit authentischen Substanzen identifiziert.



Die Umsetzung der cis-Verbindung 5cc unter gleichen Bedingungen lieferte ein ähnliches Produktgemisch, das zusätzlich zu cis-1,2-Diphenylcyclopropan 25c geringe Anteile des trans-Isomeren 25t, aber kein cis-1,3-Diphenylpropen 24c enthält.



Die quantitative Ausbeutebestimmung wurde gaschromatographisch mit Acenaphthylen als internem Standard durchgeführt. Selbst auf der besten der verfügbaren Säulen, OV 17 auf Varaport 30, konnte jedoch 25c nur unvollständig von 26 getrennt werden, so daß deren Bestimmung nicht genau vorzunehmen war. Die Ausbeuten lagen zwischen 75 % und 95 %. Das relative Verhältnis von cis- und trans-1,3-Diphenylpropen 24c und 24t (bei der Umsetzung des Bromids 5ct) überstieg nie den Wert von 45 : 55 und sank auf 3 : 97 bei höheren Reaktionstemperaturen. Wie in Kapitel IV ausführlich dargestellt, entsteht bei dieser Umsetzung das (Z,E)-1,3-Diphenylallylanion 7, das nur bei tiefen Temperaturen stabil ist und sich z. B. bei -40°C mit einer Halbwertszeit von 15 Minuten in das Isomere E,E-7 umlagert, das beim Protonieren die 3 : 97 Mischung von 24c:24t ergibt.



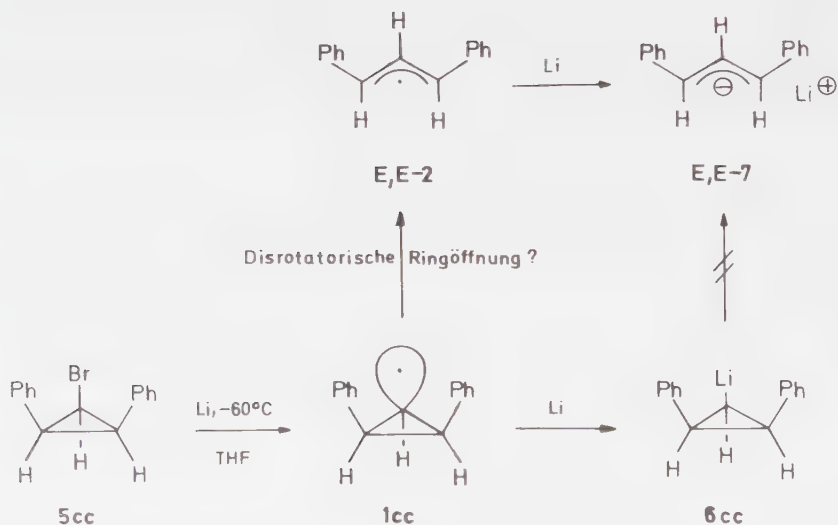
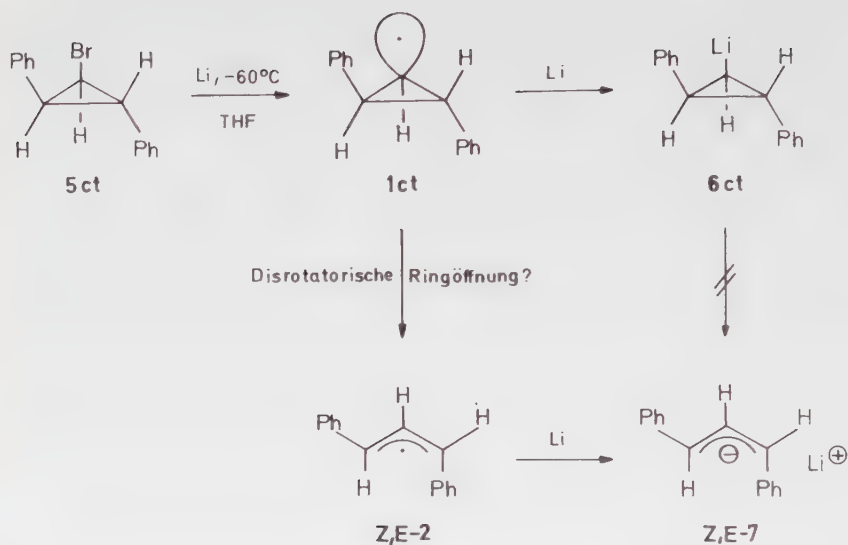
Mit 5ct, das in genügender Menge verfügbar war, wurde eine große Zahl von Versuchen durchgeführt. Es zeigte sich nämlich, daß das Verhältnis der einzelnen Produkte außerordentlich stark schwankte: Die relative Ausbeute an Cyclopropan 25t bewegte sich zwischen 0 und 95 %, an Propan 26 zwischen 0 und 15 % und an Propenen 24c und 24t zwischen 2 und 85 %.

Die systematische Veränderung der Reaktionsbedingungen brachte folgendes Ergebnis: Der relative Anteil an Cyclopropan 25t sank mit höheren Temperaturen, längeren Reaktionszeiten und der Verwendung eines größeren Überschusses an Lithium. Das verwendete Lithium bestand aus einem Draht mit etwa 2 mm Durchmesser, von dem Stücke zwischen 1/2 und 1 mm Länge direkt in die Reaktionslösung geschnitten wurden. Ohne Rühren trat erwartungsgemäß praktisch keine Reaktion ein. Das relative Verhältnis von cis- und trans-Diphenylpropen (24c:24t) hing nur von der Reaktionstemperatur ab bzw. vom Ausmaß der thermischen Umlagerung Z,E-7 E,E-7.

Wie die Stereochemie der olefinischen Produkte zeigt, könnte die Bildung der Allylanionen Z,E-7 (aus 5ct) und E,E-7 (aus 5cc) durch die disrotatorische Ringöffnung der intermediär auftretenden Cyclopropylradikale 1ct und 1cc interpretiert werden. Reduktion der Allylradikale Z,E-2 und E,E-2 zu den Allylanionen Z,E-7 und E,E-7 verliefen dann so, wie in der Einleitung kurz diskutiert.

Die Cyclopropylanionen (6ct und 6cc), die nach Protonierung die Cyclopropane (25t und 25c) lieferten, öffneten selbst bei Raumtemperatur nicht und konnten daher nicht zu den Allylanionen 7 führen.

Wie nachstehend gezeigt wird, handelt es sich jedoch nicht um die Ringöffnung der Cyclopropylradikale 1ct und 1cc.



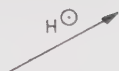
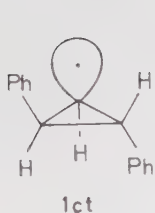
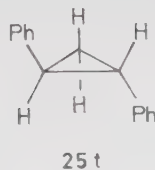
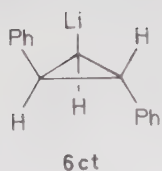
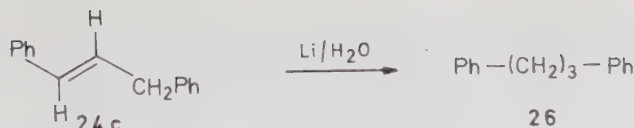
Umsetzung des Bromids 5ct (1 mmol) mit 20 Lithium-Stücken (0.2 g, 29 mmol) bei -80°C ergab nach drei Stunden eine Lösung, die zu $>95\%$ das Cyclopropylanion 6ct enthielt. Eine mit D_2O aufgearbeitete Probe zeigte im NMR-Spektrum, daß kein Ausgangsprodukt 5ct mehr vorhanden war, der Deuterierungsgrad von 25t belief sich auf $>95\%$. Im Gaschromatogramm waren nur einige Prozent Ringöffnungsprodukt 24c und 24t zu erkennen.

Erwärmen der verbleibenden Lösung auf -60°C und Zugabe von weiteren 100 Lithiumstücken (1.0 g, 0.14 mol) bewirkte nach zwei Stunden Rühren das völlige Verschwinden des Cyclopropan 25t; Aufarbeiten mit D_2O lieferte die Propene 24c:24t im Verhältnis 11.4:83.4 neben 5.2 % Propan 26. Der Deuterierungsgrad war $>95\%$ (NMR), die Ausbeute insgesamt 88 %.

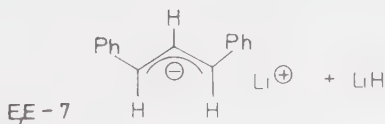
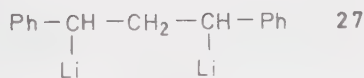
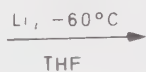
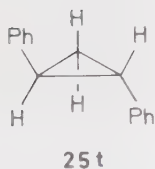
Stellte man das Cyclopropylanion 6ct aus 5ct und n-Butyllithium her und gab bei -60°C ebenfalls 100 Lithiumstücke zu, ließen sich nach zwei Stunden wiederum nur Propene (36.1 % 24c und 56.6 % 24t) und Propan 26 (7.3 %) aber kein Cyclopropan 25t nachweisen.

c) Zur Bildung des 1,3-Diphenylpropan 26

Das Nebenprodukt 1,3-Diphenylpropan (26) konnte auf zwei Wegen entstanden sein. Entweder bildete es sich unter den Protonierungsbedingungen aus den Propenen 24 und geringen Mengen von feinverteiltem Lithium (die eventuell nicht abfiltriert werden konnten), analog zur Reduktion von 24t mit Natrium in Ethanol ⁴⁸ zu 26 oder aber es war bereits vor der Protonierung auf ganz anderem Wege entstanden: Das Cyclopropan 25t reagiert nämlich mit Lithium in THF bei -60°C ebenfalls zum Diphenylpropan 26; 25t kann sich nun durch Feuchtigkeitsspuren und dem Cyclopropylanion 6ct oder aber durch H-Abstraktion aus dem Cyclopropylradikal 1ct und THF bilden.



Ließ man das Cyclopropan 25t (oder auch 25c) bei Raumtemperatur mit Lithium reagieren, fand man nach der Protonierung jedoch statt Propan 26 wieder Propen 24. Auch dieser Tatbestand konnte auf eine Folgereaktion zurückgeführt werden.



25t in THF wurde bei -60°C drei Stunden lang mit einem großen Überschuß an Lithium gerührt (~ 150 Stücke). Aus der orange-farbenen Lösung der Dilithiumverbindung 27, die beim Aufarbeiten mit D_2O zu $>95\%$ dideutertes 26 (NMR) lieferte, wurde eine Probe gezogen und auf Raumtemperatur gebracht. Dabei trat eine rasche Farbänderung von orange (27) nach weinrot (E,E-7) ein; Aufarbeiten mit D_2O nach 30 Minuten verursachte deutliches Aufschäumen durch entstehenden Wasserstoff (bzw. durch HD), der mit der Knallgasprobe nachgewiesen wurde. Die Lösung enthielt nur noch 5% 26 neben 95% 24 (zu $>95\%$ deuteriert, NMR). Lithiumhydrid-Abspaltung ist als Thermolyse-Reaktion von Lithiumalkylen wohlbekannt ¹³. Unter so milden Bedingungen wie hier tritt sie jedoch nur ein, wenn besonders stabile Produkte entstehen. Das 1,3-Diphenylallylanion 7 ist offensichtlich thermodynamisch stark begünstigt. Von einem ähnlichen Beispiel berichtete Schleyer ⁴⁹, der aus n-Butyllithium/Kalium-tert.butylat und Methylcyclohexen Benzylanionen herstellte.

Der Vollständigkeit halber sei als dritte Möglichkeit der Bildung von 26 durch reduzierende Ringöffnung des Cyclopropylanions 6ct erwähnt, die zu einer Tri-Lithioverbindung als Vorstufe für 26 führen würde.

3. Umsetzung von 5 mit Lithiumnaphthalid

Die Hoffnung, die durch Lithiummetall verursachte, stereospezifische Ringöffnung des Cyclopropylanions 6ct in homogener Phase, also mit Lithiumnaphthalid durchzuführen, erfüllte sich nicht. Zutropfen einer 1.0 m Lithiumnaphthalid-Lösung in THF zu 5ct, das bei -60°C in THF gelöst war, ergab nach Protonieren ausschließlich Cyclopropan 25t. Überschüssiges Naphthalid fiel bei dieser Temperatur aus.

Bei Raumtemperatur jedoch konnten die Versuche mit Lithium qualitativ reproduziert werden. Ein typisches Beispiel ist in Tabelle 3 wiedergegeben:

Protonierung nach:	20 s	1 min	10 min	60 min
% Cyclopropan <u>25t</u>	83	79	44	0
% Propen <u>24t</u>	3	6	40	73
% Propan <u>26</u>	14	15	16	27

Tabelle 3: Zeitliche Veränderung der Produktzusammensetzung nach der Reaktion von 3 mmol Lithiumnaphthalid mit 1 mmol Cyclopropylbromid 5ct in 4 ml THF.

Ein größerer Überschuß an Naphthalid führte zu mehr Propan 26. Für das cis-Cyclopropylbromid 5cc konnten auf diese Weise ebenfalls die analogen Ergebnisse (zur Reaktion mit Lithium) erhalten werden.

Für beide Cyclopropylbromide 5ct und 5cc konnte schließlich gezeigt werden, daß sie nach Umsetzung mit n-Butyllithium zu den Cyclopropylanionen 6ct und 6cc mit Lithiumnaphthalid ebenfalls den Ring öffneten.

4. Umsetzung von 5ct mit Natrium und Magnesium

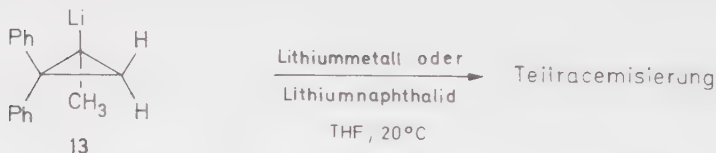
Umsetzung von 5ct mit Natrium führte selbst bei -80°C ausschließlich zum Cyclopropan 25t; das Anion 6ct reagierte offensichtlich sofort mit dem Lösungsmittel, wenn Natrium als Gegenion vorlag. Eine Weiterreaktion von 25t mit Natrium konnte nicht beobachtet werden. Magnesium reagierte mit 5ct zwar zum Anion 6ct, konnte aber selbst bei Raumtemperatur keine Ringöffnung verursachen.

B) Zur Reaktion weiterer Cyclopropyllithium-Derivate mit Lithium oder Lithiumnaphthalid

Ob die Reaktion von Lithium oder von Lithiumnaphthalid mit den Anionen 6ct und 6cc auf diese Beispiele beschränkt ist oder nicht, sollte mit den drei Systemen untersucht werden, die schon in Kapitel II Verwendung fanden.

1. Optisch aktives 1-Lithio-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan 13

Optisch aktives Bromid 11 wurde mit n-Butyllithium zum Anion 13 umgesetzt. Abziehen des Lösungsmittels sowie des Butylbromids und Zugabe von Lithiumnaphthalid in THF führte bei einer Reaktionsdauer von einer Minute zum optisch aktiven Cyclopropan 16, das nur noch 72.0 % Retention der Konfiguration besaß. Löste man 1 mmol optisch aktives Anion 13 in reinem THF auf und gab Lithium-Metall dazu (150 Stücke, 1.0 g, 0.14 mol), so isolierte man nach vier Stunden bei Raumtemperatur optisch aktiven Kohlenwasserstoff 16, der noch 81.0 % der ursprünglichen optischen Aktivität hatte.



Beide Versuche zeigen, daß das optisch aktive Cyclopropyllithium 13 mit den Elektronen-Donatoren Lithium oder Lithiumnaphthalid racemisiert. Das Ausmaß der Reaktion kann jedoch durch jede Spur Feuchtigkeit - insbesondere nach Abziehen des Lösungsmittels - vermindert erscheinen, weil dann optisch aktives 13 in den optisch aktiven Kohlenwasserstoff 16 übergeht, der keinerlei Racemisierung unter diesen Bedingungen erfährt.

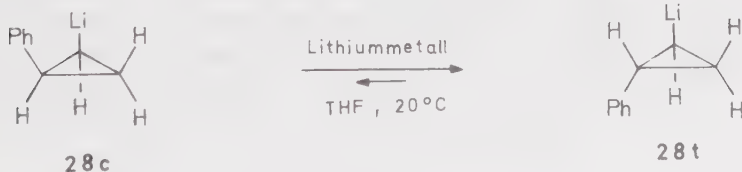
Die zunächst rätselhaften Ergebnisse aus Kapitel II, wonach die Umsetzung des optisch aktiven Bromids 11 mit einem Überschuß an Naphthalid in drei Fällen mehr Racemisierung ergab als mit einem Unterschuß, finden hier eine einfache Erklärung: Optisch aktives Cyclopropylanion 13 ist mit Lithium als Gegenion in THF stabil (gegen Protonierung) und racemisierte deshalb bei einem Überschuß an Naphthalid vollständig. 13 mit dem Gegenion Lithium in DME und mit Natrium in THF ist zwar nicht stabil ^{24b}, reagierte aber offensichtlich nicht sofort und quantitativ mit dem Lösungsmittel. Somit racemisierte es nur noch partiell unter dem Einfluß von überschüssigem Naphthalid.

2. cis- und trans-1-Lithio-2-phenylcyclopropan (28c und 28t)

Umsetzung von cis- und trans-Gemisch 18 mit einem Überschuß oder einem Unterschuß an Lithiumnaphthalid (Reaktionsdauer eine Minute) führte jeweils zu dem identischen Gemisch der Ester 19c : 19t im Verhältnis 22.4 : 77.6 (Kapitel II). Daraus wurde geschlossen, daß das Gleichgewichtsgemisch der Radikale abgefangen worden war.

Setzte man aber das cis-Gemisch 18 mit n-Butyllithium um und gab anschließend Lithium dazu, isolierte man nach drei Stunden bei Raumtemperatur ein Gemisch der Ester 19c : 19t, deren Verhältnis mit 59.5 : 40.5 signifikant von der Ausgangszusammensetzung (18c : 18t bzw. 28c : 28t = 75.8 : 24.2) abwich. Entsprechend änderte sich die Zusammensetzung des trans-Gemisches 18 von cis:trans = 28.5 : 71.5 auf 12.6 : 87.4 bei den Estern 19c und 19t.

Hier wurden jeweils nur die Anionen 28c und 28t abgefangen; eventuell protonierte Substanz wurde beim Carboxylieren nicht mehr erfaßt, so daß sich das ganze Ausmaß der Umsetzung an den veränderten Verhältnissen erkennen ließ.



Die Monophenylanionen 28c und 28t invertieren also unter dem Einfluß von Lithium, aber offensichtlich erheblich langsamer das optisch aktive Anion 13.

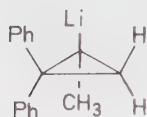
3. 1-Lithio-cis-2,3-dimethylcyclopropan (15)

Weder das cis,cis-Anion 15cc noch das trans,trans-Anion 15tt invertierte unter dem Einfluß von Lithiumnaphthalid-Überschuß oder von Lithium.

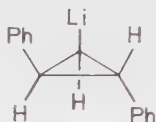
C) Diskussion

1. Nachweis eines Elektronentransfer-Prozesses

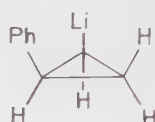
Es wurden drei Cyclopropylanionen (bzw. Cyclopropyllithium-Derivate) gefunden, die unter dem Einfluß eines elektronenspendenden Systems wie Lithium oder Lithiumnaphthalid isomerisierten bzw. racemisierten.



13



6ct (und 6cc)



28c (und 28t)

In Abwesenheit eines Elektronendonators waren die drei Anionen stabil. Daraus folgt, daß eine Elektronentransfer-Reaktion mit diesen Anionen für die Isomerisierungen verantwortlich ist.

Rechnungen nach dem STO-3G-Programm zufolge, für die Herrn Dr. Wagner von der Universität München herzlich gedankt sei, nimmt das Cyclopropyllithium erheblich leichter ein Elektron auf als das Cyclopropan. Der Energieaufwand beträgt demnach beim Cyclopropan 281.2 kcal/mol, beim Cyclopropyllithium aber nur 44.4 kcal/mol. Offensichtlich ist es jedoch für das Eintreten einer durch Elektronentransfer verursachten Reaktion noch zusätzlich notwendig, daß mindestens ein Phenylrest als Substituent am Cyclopropyllithium vorhanden ist.

2. Mechanistische Möglichkeiten

Die Verwandtschaft der hier zur Diskussion stehenden Reaktionen mit denen in Kapitel II ist offensichtlich. Der wesentliche Unterschied liegt darin, daß die Cyclopropylhalogenide irreversible Folgereaktionen nach dem Elektronentransfer eingehen (Spaltung der Kohlenstoff-Halogenbindung), während hier bei den Cyclopropyllithium-Verbindungen auch reversible Prozesse auftreten (ein Cyclopropyllithium-Derivat geht in ein anderes über).

So wie im vorigen Kapitel können jedoch mechanistische Deutungen nur versuchsweise vorgebracht werden.

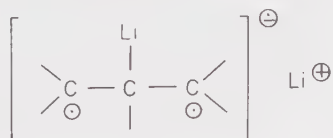
a) Planarer Kohlenstoff

Die von Schleyer und Mitarbeitern zur Zeit propagierte Möglichkeit⁵⁰, daß planarer Kohlenstoff energetisch in die Nähe des tetraedrischen rückt, hätte in den vorliegenden Fällen verwirklicht sein können; die Rechnungen der Autoren zeigen ja, daß gespannte Ringe und elektropositive Substituenten den planaren Kohlenstoff stabilisieren.

Den schon zitierten Rechnungen zufolge (die mit dem Schleyerschen Rechenprogramm durchgeführt wurden), ist der Energieunterschied zwischen tetraedrischem und planarem Cyclopropyllithium 65.0 kcal/mol, für die entsprechenden Radikalanionen aber etwas höher, nämlich 68.9 kcal/mol. Nachdem die Cyclopropyllithium-Verbindungen keine der fraglichen Isomerisierungen eingehen, dürfte es auch auszuschließen sein, daß bei den Radikalanionen planarer Kohlenstoff Racemisierung oder Isomerisierung verursacht.

b) Trimethylen-Radikalanion

Cyclopropan-Isomerisierungen verlaufen über Trimethylene⁵¹. Es ist denkbar, daß ein Cyclopropyllithium-Radikalanion eine C-C-Bindung öffnet, um über ein Gebilde zu isomerisieren, das als 2-Lithio-Trimethylen-Radikalanion aufgefaßt werden kann.



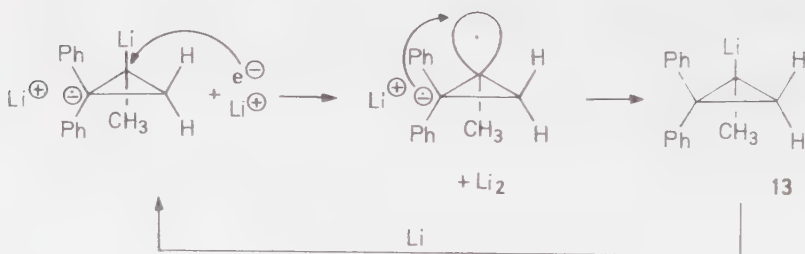
Selbst wenn diese Zwischenstufe wieder den Ring schließen kann, ist nicht einzusehen, warum nicht nach und nach das Radikalzentrum vom überschüssigen Naphthalid bzw. vom Lithium reduziert wird und damit eine irreversible Ringöffnung verursacht.

Ringöffnung wurde jedoch nur in einem Fall beobachtet, bei der Umsetzung des 2,3-Diphenylcyclopropyllithiums 6 mit Lithium zum 1,3-Diphenylallylanion 7. In Anbetracht der anzunehmenden

freien Drehbarkeit der Trimethylen-Radikalanion-Zwischenstufe, ist es jedoch recht fraglich, ob auf diesem Weg die Allyl-anionen Z,E-7 und E,E-7 stereospezifisch gebildet werden können. Die kurz erwähnte Möglichkeit der reduktiven Ringöffnung von 6 zum Diphenylpropan-Trianion (das durch Protonierung das Propan 26 ergäbe), wäre durch diesen Mechanismus gut erklärt.

c) Dissoziativer Elektronentransfer auf die C-Li-Bindung?

Nach den bereits zitierten Rechnungen übernimmt das Lithiumatom der C-Li-Bindung einen beträchtlichen Teil der negativen Ladung, die durch das zusätzliche Elektron im Cyclopropyllithium-Radikalanion zu finden ist. Das könnte bedeuten, daß diese Bindung genau wie eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung durch dissoziativen Elektronentransfer spaltbar wird. Für den Fall des optisch aktiven Anions 13 und des zugehörigen Radikaldianions (als Dilithio-Verbindung) führte das zu einer Zwischenstufe, die bereits in Kapitel II diskutiert wurde.

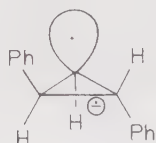


Das "Radikalanion-Radikal" sollte dort für partielle Retention verantwortlich sein, indem das zusätzliche Elektron im Diphenylcyclopropylteil als intramolekularer Radikalfänger wirkt. Es genügen aber Bruchteile eines Prozents an Racemisierung, um hier bei einem reversiblen Prozeß schließlich zu vollständiger Racemisierung zu führen. Für das Monophenylanion 28c oder 28t sollte der gleiche Weg gelten. Die geringe Geschwindigkeit dieser Reak-

tion stimmt mit der anzunehmenden, schlechteren Acceptorqualität dieses Systems völlig überein.

Das Ausbleiben von Inversion bei den Dimethylverbindungen 15cc und 15tt zeigt die Notwendigkeit eines guten Acceptors, d. h. mindestens eines Phenylrestes für das Zustandekommen dieser Reaktionsfolge.

Für das 2,3-Diphenylcyclopropyllithium 6, das mit Elektronendonatoren den Ring öffnet, würde der Mechanismus als entscheidende Zwischenstufe ein Cyclopropylradikal vorhersagen, das im Diphenylteil zusätzlich ein Elektron trägt.



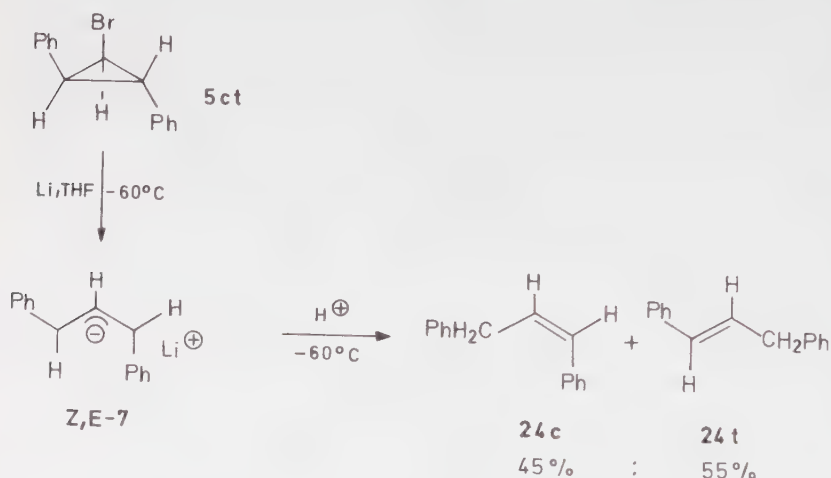
In diesem System muß die Ringöffnung ganz außerordentlich leicht vonstatten gehen, denn das antibindende Elektron schwächt ja die Bindung zusätzlich, für deren Spaltung ohnehin nur eine Aktivierungsenergie von 1 - 2 kcal/mol nötig ist ^{4,9}.

Die Stereochemie der Ringöffnung läßt sich mit qualitativen Argumenten nicht vorhersagen. Beim einfacheren System, der Cyclopropylradikal-Ringöffnung ist dies schon nicht mehr möglich ^{1,2}. Daß aber solche Radikalanion-Ringöffnungen stereospezifisch verlaufen können, folgt aus Arbeiten zur Ringöffnung des Benzocyclobuten-Radikalanions ^{52a} und zur Reaktion von Alkalimetallen mit dem anti-9-Methoxy-cis-bicyclo [6.1.0.] nona-2,4,6-trien ^{52b}.

Der vorgeschlagene Mechanismus läßt auch das Kontrollexperiment bei der optisch aktiven Verbindung 16 verstehen: Selbst wenn vom 1-Methyl-2,2-diphenylcyclopropan 16 ein Elektron aufgenommen werden kann, schwächt dies die um rund 50 kcal/mol stärkere CH-Bindung (verglichen mit der C-Li-Bindung ¹³) nicht so drastisch, als daß sie einem dissoziativen Elektronentransfer zugänglich wird. Deshalb erhält das optisch aktive 1-Methyl-2,2-diphenylcyclopropan 16 auch in Gegenwart von Elektronendonatoren die Konfiguration.

IV. Kinetische und thermodynamische Untersuchungen am 1,3-Diphenylallylanion 7

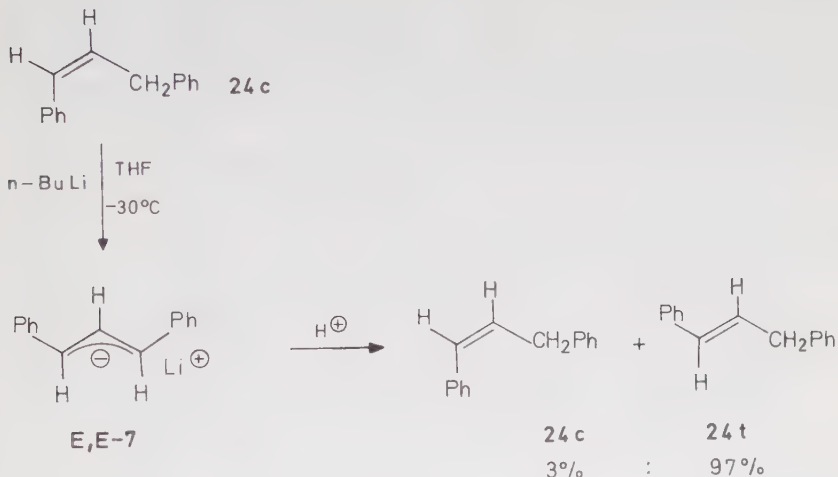
Bei der oben beschriebenen Umsetzung des Bromids 5ct mit Lithium in THF bei -60°C wurde nach Protonierung (neben anderen Produkten) eine 45 : 55 Mischung von cis : trans-1,3-Diphenylpropen (24c) und (24t) erhalten; daraus wurde auf das Auftreten des bislang unbekannten Allylanions Z,E-7 geschlossen.



Freedman et al.⁵³ berichteten 1968 über einen vergeblichen Versuch, dieses Anion darzustellen. Deprotonierung des cis-Propens 24c mit n-Butyllithium in THF führte selbst bei -30°C nur zum (E,E)-1,3-Diphenylallylanion (E,E-7). Es konnte lediglich vermutet werden, daß Z,E-7 als Zwischenstufe auftrat. Jedoch teilten die genannten Autoren - wenn auch kommentarlos - einen Hinweis auf die Existenz des Allylanions Z,E-7 mit, zumindest im Gleichgewicht mit dem thermodynamisch stabileren Isomeren E,E-7: Die Protonierung der Anion-Lösung lieferte eine 3 : 97-Mischung der cis,trans isomeren Propene 24c und 24t. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit bestätigt.

Weil das cis-Propen 24c nicht aus dem Allylanion E,E-7 entstanden sein konnte, mußte es aus einem kleinen Anteil des Allyl-

anions Z,E-7 gebildet worden sein. Prinzipiell könnte es auch aus dem Isomeren Z,Z-7 hervorgehen; Z,Z-7 ist jedoch sterisch sehr ungünstig.



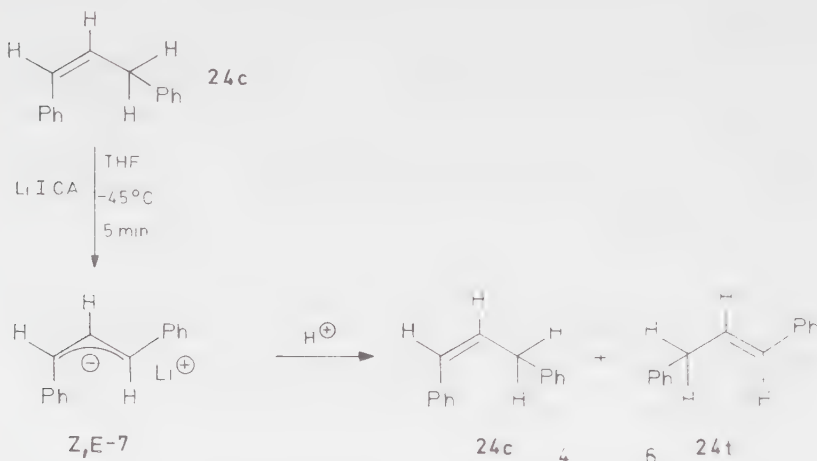
A) Darstellung und Nachweis des (Z,E)-1,3-Diphenylallylanions (Z,E-7)

1. Durch Deprotonierung von cis-1,3-Diphenylpropen (24c)

Ließ sich aus der Arbeit von Freedman⁵³ folgern, daß das Allylanion Z,E-7 bei -30°C rasch isomerisiert, so ließ sich aus den Protonierungsprodukten bei der Umsetzung des Cyclopropylbromids 5ct mit Lithium in THF folgern, daß es bei -60°C kinetisch stabil ist. Der naheliegende Versuch, das Freedmansche Experiment bei tieferer Temperatur zu wiederholen, führte zu einer Überraschung: Schon bei -50°C reagierte das cis-Propen 24c (das gleiche gilt für das trans-Propen 24t) mit n-Butyllithium in THF nicht mehr, während bei Raumtemperatur die Reaktion augenblicklich beendet war.

Die Verwendung von Metallamiden, Deprotonierungsmittel großer thermodynamischer und vor allem kinetischer Acidität¹³, erwies sich als notwendig. Das Standardreagenz Lithiumdiisopropylamid

ist jedoch bei tiefen Temperaturen in THF schwer löslich, so daß erst die Verwendung von Lithium-N-isopropyl-N-cyclohexylamid ⁵⁴ (LiICA) die gewünschte Reaktion erbrachte: Zugabe des cis-Propens 24c zu einer 1.0 m-Lösung von LiICA in THF bei -45°C verursachte eine sich rasch vertiefende weinrote Färbung der Lösung. Dieser Farbton unterschied sich deutlich von dem mehr rot-violetten des bekannten Allylanions E,E-7 und wurde dem neuen Allylanion Z,E-7 zugeschrieben.



Nach fünf Minuten war die Deprotonierung vollständig, wie die Deuterierung zeigte. Man erhielt 94 % einer Mischung von cis : trans-Propen 24c:24t im Verhältnis 4 : 6, mit einem NMR-spektroskopisch bestimmten Deuterierungsgrad >95 %. Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur ergab nach Protonieren die bereits erwähnte 3 : 97-Mischung der Propene 24c und 24t.

Das bei -60°C aufgenommene NMR-Spektrum der Lösung bekräftigte die Annahme einer neuen Spezies mit der Struktur des (Z,E)-1,3-Diphenylallylanions (Z,E-7): Im Bereich der Allylprotonen war ein Dublett bei $\delta = 5.14$ ppm mit $J = 14.5$ Hz und ein Dublett bei $\delta = 4.20$ ppm mit $J = 10.0$ Hz zu sehen. Es wurde zunächst angenommen, daß das Proton H-2 von den aromatischen Protonen verdeckt wird.

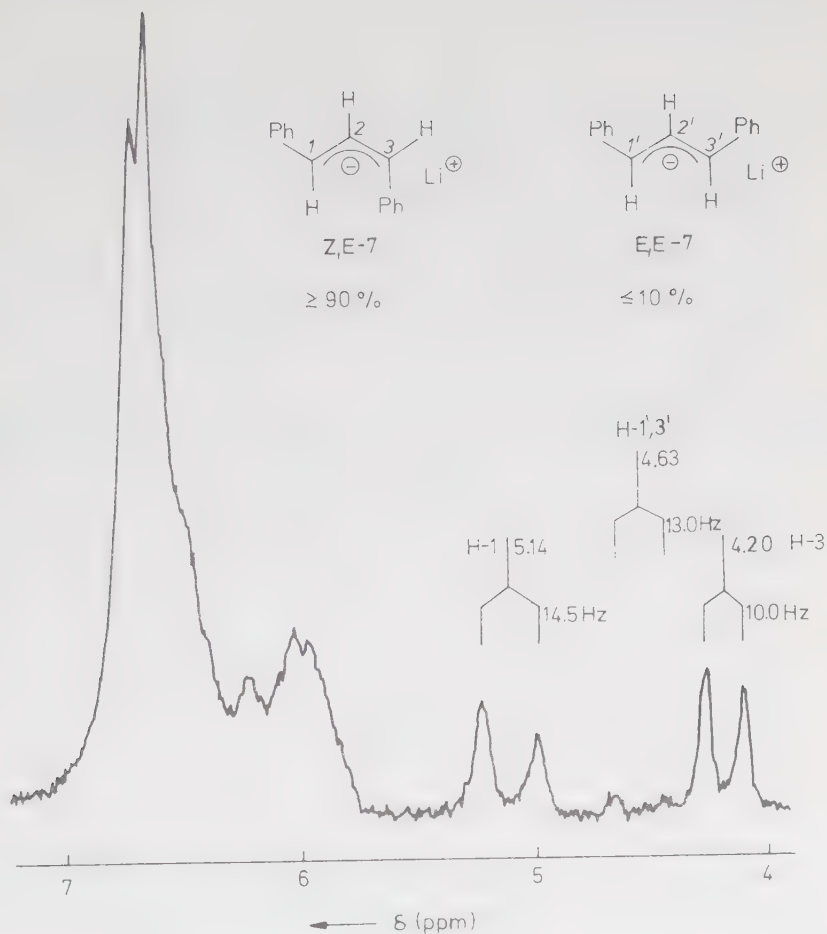


Abb. 1: ^1H -NMR-Spektrum des (Z,E) -1,3-Diphenylallylanions ((Z,E) -7) bei -60°C in $\text{THF}-d_8$ bei 60 MHz mit TMS als internem Standard.

Das in Abb. 1 ebenfalls sichtbare Dublett bei $\delta = 4.63$ ppm mit $J = 13.0$ Hz gehört zum Isomeren E,E-7⁵³, das reproduzierbar zu etwa 8 - 10 % mitentstand. Für dessen Bildung gibt es zwei mögliche Erklärungen:

- a) Die NMR-Probe wurde kurzzeitig erwärmt, so daß der geringe Anteil des Allylanions E,E-7 durch thermische Isomerisierung entstand. Bei der technisch außerordentlich schwierigen Handhabung der Tieftemperatur-Probe ist kurzzeitige Erwärmung prinzipiell nicht zu vermeiden. So ließ sich z. B. zeigen, daß Herausnehmen und Wieder-Einführen des Röhrchens in das NMR-Gerät (unter zwischenzeitlicher Kühlung des Röhrchens auf -78°C) den Anteil des Allylanions E,E-7 von 13 % auf 21 %, also um 8 % erhöhte.
 - b) Während der Deprotonierung bei -45°C liegen Propen 24c und Allylanion Z,E-7 nebeneinander vor; Allylanionen sind kinetisch sehr gute Basen⁵⁵. So kann das Propen 24c durch das Allylanion Z,E-7 partiell deprotoniert werden. Dabei geht das Allylanion Z,E-7 in eine etwa 1 : 1-Mischung der Propene 24c und 24t über (siehe oben). Die Deprotonierung des so gebildeten 24t liefert dann das Allylanion E,E-7.
2. Durch Umsetzung von 1-Brom-cis, trans-2,3-diphenylcyclopropan (5ct) mit Lithium bei -60°C

Um den NMR-spektroskopischen Beweis für die (Z,E)-Konfiguration des Allylanions eindeutig zu führen, wurde durch Umsetzung von 1-Brom-cis, trans-2,3-(dekadeutero)-diphenylcyclopropan (5ct-d₁₀) mit Lithium in THF-d₈ bei -60°C das dekadeutero-Allylanion Z,E-7-d₁₀ hergestellt; erwartungsgemäß ließen sich jetzt alle Allylprotonen erkennen.

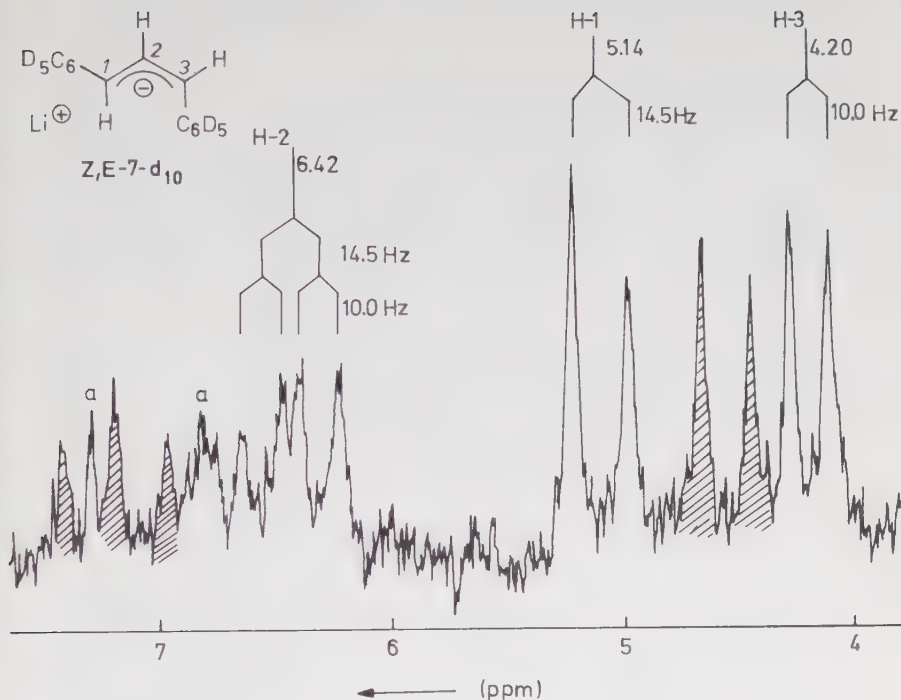


Abb. 2: ^1H -NMR-Spektrum des (Z,E)-1,3-(Dekadeutero)-diphenylallyl anions (Z,E-7-d₁₀) bei -60°C in THF-d₈ bei 60 MHz. Mit a gekennzeichnete Signale gehören vermutlich zu aromatischen Protonen, die schraffierten Signale zum E,E-Isomeren 7.

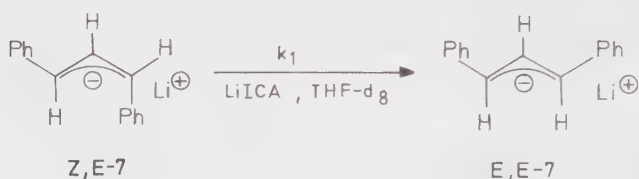
Das trans-ständige Proton H-1 koppelt mit $J = 14.5$ Hz zum mittleren Proton H-2 bei $\delta = 6.42$ ppm, während das cis-ständige Proton H-3 mit $J = 10.0$ Hz zum Proton H-2 koppelt, das dadurch zum Doppeldublett aufgespalten wird. Die hier gefundenen Werte der Kopplungskonstanten stimmen mit den Literaturangaben für cis-Kopplungen (8.6 - 10.2 Hz) sowie für trans-Kopplungen (12.2 - 16.4 Hz) bei Allyl anionen gut überein ^{53,56,57}.

Erwärmen der Probe auf Raumtemperatur ergab das NMR-Spektrum des Isomeren E,E-7-d₁₀.

B) Kinetik der Isomerisierung des 1,3-Diphenylallylanions
Z,E-7 nach E,E-7

1. Bestimmung der Aktivierungsparameter

Die Isomerisierung des Allylanions Z,E-7 zum Allylanion E,E-7 ließ sich NMR-spektroskopisch verfolgen und gehorchte dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.



Temperatur [°C]	$10^4 \cdot k_1$ [s ⁻¹]	Aktivierungsparameter	
- 55	0.624	E_A	= 17.6 kcal/mol
- 49	1.70	$\log A$	= 13.41
- 48	2.12		
- 43	5.13	$\Delta G_{-40^\circ\text{C}}^\ddagger$	= 16.9 kcal/mol
- 40	7.70	$\Delta H^\ddagger$	= 17.3 ± 1.0 kcal/mol
- 37	14.4	$\Delta S^\ddagger$	= 2 ± 8 Cl

Tabelle 4: RG-Konstanten und Aktivierungsparameter der Isomerisierung Z,E-7 → E,E-7 in THF-d₈; bei -49°C wurden 0.6, sonst immer 0.2 Moläquivalente Basenüberschuß verwendet.

Eine katalytische Beschleunigung der Isomerisierung durch Feuchtigkeitsspuren konnte wegen der Verwendung von 0,2 Moläquivalenten Basenüberschuß praktisch ausgeschlossen werden. Zudem wurde der Wert bei -49°C mit 0.6 Moläquivalenten Basenüberschuß gemessen. Auch er lag auf der Eyring- bzw. Arrhenius-Geraden zur Bestimmung der Aktivierungsparameter; damit war eine Basen-Katalyse der Isomerisierung ausgeschlossen.

2. Zur Beteiligung des Gegenions am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt

Die mögliche Beteiligung des Gegenions am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Isomerisierung sollte durch Verwendung von Kronenethern geprüft werden.

Zugabe von Kryptofix 211 (Merck) zur Anionlösung bei -45°C führte zur Bildung eines Niederschlags, der selbst bei $+60^{\circ}\text{C}$ nicht mehr in Lösung zu bringen war.

Zugabe von Tetramethyl-16-Azakrone-4⁵⁸ zur Anionlösung bei -45°C ergab wiederum einen Niederschlag, der sich aber bei -30°C langsam auflöste. Das NMR-Spektrum dieser Lösung zeigte jedoch, daß die Isomerisierung bereits abgeschlossen war.

Löslichkeitsprobleme verhinderten also die Messung einer Isomerisierungskinetik in Gegenwart eines Kronenethers. Eine andere Möglichkeit, weitgehend freie Anionen herzustellen, besteht darin, das Kation mit einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel besonders stark zu binden. Vor allem Dimethylsulfoxid (DMSO) und Hexamethylphosphorsäuretrisamid (HMPT) bewähren sich bei Carbanionen¹³, haben aber den Nachteil, bei den hier erforderlichen tiefen Temperaturen fest zu werden.

Es mußte deshalb in einer Mischung aus HMPT und THF gearbeitet werden (DMSO wurde nicht verwendet): Nach Umsetzung des cis-Propens 24c mit 1.2 Moläquivalenten LiICA in THF- d_8 bei -45°C wurden 4.8 Moläquivalente HMPT zugegeben. Bei -38°C wurde ein k -Wert von $k = 1.88 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ gemessen, der also rund 6mal kleiner ist als der k -Wert der Isomerisierung ohne Zusatz von HMPT ($k = 1.15 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bei -38°C , aus dem Arrhenius-Diagramm ermittelt).

In der freien Aktivierungsenthalpie entspricht das einem Unterschied von $\Delta \Delta G^{\ddagger} = 0.9 \text{ kcal/mol}$. Macht man die sehr plausible Annahme, daß dieser Unterschied ausschließlich von einer höheren Aktivierungsenthalpie herrührt, so errechnet sich die gesamte Aktivierungsenthalpie zu $\Delta H^{\ddagger} = 18.2 \text{ kcal/mol}$. (Zum Meßfehler siehe nächster Absatz).

3. Zur Beteiligung von N-Isopropyl-N-cyclohexylamin am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt

Die konjugierte Säure (N-Isopropyl-N-cyclohexylamin) zur verwendeten Base (Lithium-N-isopropyl-N-cyclohexylamid) entsteht in äquimolarer Menge zum Allylanion Z,E-7 und könnte ebenfalls einen katalytischen Effekt auf die Isomerisierung ausüben. Um dies zu untersuchen, mußte auf die Verwendung des Amids als Base verzichtet werden.

Es zeigte sich, daß HMPT, in THF gelöst, die Deprotonierungsgeschwindigkeit von n-Butyllithium so stark erhöht, daß das Propen 24c wiederum nach 5 Minuten bei -45°C vollständig deprotoniert war.

Bei -36°C wurde ein k-Wert von $3.07 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ gemessen, einem $\Delta G^{\ddagger}$ -Wert von 17.7 kcal/mol entsprechend. Dieser k-Wert ist rund 5mal kleiner als der aus dem Arrhenius-Diagramm ermittelte Wert für die Isomerisierung ohne Zusatz von HMPT aber in Gegenwart des Amins. Eine zusätzliche Verlangsamung der Isomerisierung wird also nicht beobachtet.

Daß in diesem Fall der k-Wert nur 5mal und nicht 6mal kleiner ist als bei der Kinetik in THF, ist kein realer Effekt. Rechnet man nämlich die Temperaturschwankung während der Messung von $\pm 1^{\circ}\text{C}$ in eine Abweichung des k-Werts um, so ergibt das bei -38°C $k = (1.56 - 2.26) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, Verlangsamung um den Faktor 5.1-7.4 und bei -36°C $k = (2.56 - 3.70) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, Verlangsamung um den Faktor 4.3 - 6.2 (die Abweichung für $\ln k$ beträgt ± 0.08 bei einem Temperaturfehler von $\Delta T = \pm 1^{\circ}\text{C}$ im Eyring-Diagramm).

Diese Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Zusatz von HMPT verlangsamt die Isomerisierung um den Faktor 5 bis 6, erhöht also die freie Aktivierungsenthalpie um $\Delta G^{\ddagger} = 0.8 - 0.9 \text{ kcal/mol}$, bzw. die Aktivierungsenthalpie auf einen Wert von $\Delta H^{\ddagger} = 18.1 - 18.2 \text{ kcal/mol}$. Das Amin beeinflusst die Isomerisierungsgeschwindigkeit im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht.

C) Nachweis des Gleichgewichts zwischen (Z,E) und (E,E)-
1,3-Diphenylallylanion 7

Die Kenntnis des NMR-Spektrum des Allylanions Z,E-7 ermöglichte es, den eingangs erwähnten Hinweis zu bestätigen, daß Z,E-7 in geringer Menge im Gleichgewicht neben E,E-7 vorliegt. Bei grosser Verstärkung ließen sich nämlich die Signale des Z,E-Isomeren 7 im NMR-Spektrum nachweisen; die Verwendung des 2-Deutero-1,3-diphenylallylanions 7 gestattete es, die Gleichgewichtskonstante K relativ genau zu bestimmen.

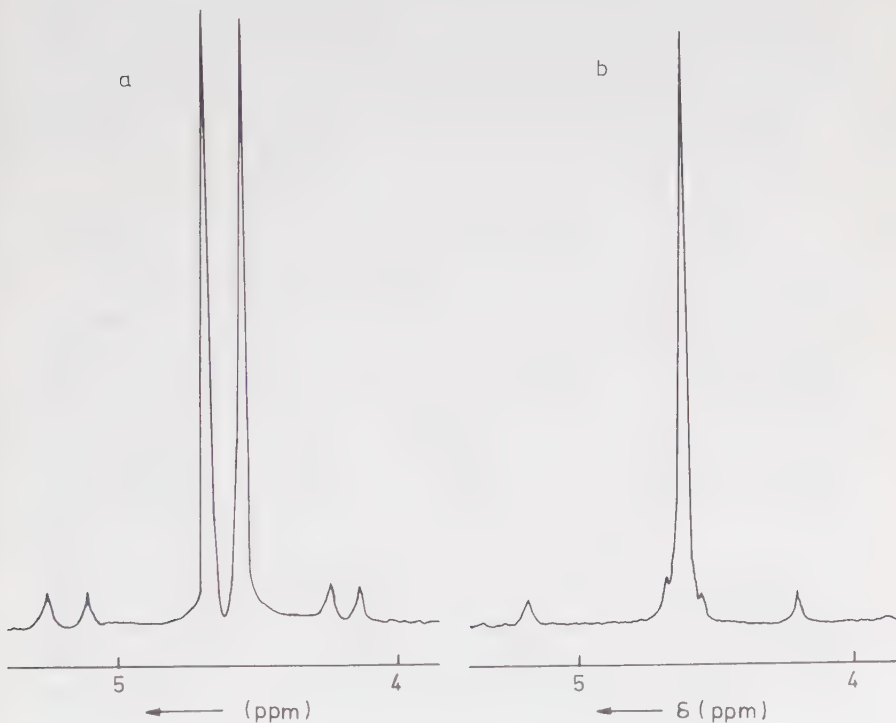
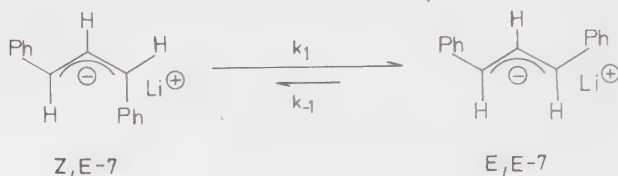


Abb. 3: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum a) des 1,3-Diphenylallylanions 7 und b) der entsprechenden 2-Deutero-Verbindung bei 20°C in THF-d_8 bei 100 MHz.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Werte der Gleichgewichtskonstanten K (in Abhängigkeit von der Temperatur) wiedergegeben, wie sie durch Auswiegen der NMR-Signale ermittelt wurden.

Auftragen von $\ln K$ gegen $1/T$ ergab eine Gerade, deren Steigung nach van't Hoff gleich $\Delta H/R$ ist. Der Stabilitätsunterschied zwischen den beiden Isomeren wurde zu $\Delta H = 1.28 \text{ kcal/mol}$ bestimmt. Der Fehler bei der Temperaturmessung betrug wiederum $\pm 1^\circ\text{C}$; die größte Abweichung eines Meßpunktes von der van't-Hoff-Geraden entsprach einem Fehler von 0.7 im K -Wert.



Temperatur $[\text{ }^\circ\text{C}]$	$K = \frac{[\text{E,E-7}]}{[\text{Z,E-7}]}$	%Z,E-7	%E,E-7
- 30	17.6	5.4	94.6
- 20	15.3	6.1	93.9
- 10	13.7	6.8	93.2
0	12.2	7.6	92.4
+ 10	11.2	8.2	91.8
+ 20	11.0	8.3	91.7
+ 35	10.0	9.1	90.1

Tabelle 5: Gleichgewichtskonstante $K = \frac{[\text{E,E-7}]}{[\text{Z,E-7}]}$ beim 1,3-Diphenylallylanion in THF- d_8 bei verschiedenen Temperaturen.

Aus den etwa 8 % Allylanion Z,E-7 sollten beim Protonieren bei Raumtemperatur 4 % cis-Propen 24c entstehen, wenn man annimmt, daß C-1 und C-3 mit gleicher Wahrscheinlichkeit protoniert werden und die Olefine unter den Protonierungsbedingungen nicht isomerisieren. Wie oben erwähnt, erhielt man beim Protonieren 3 % cis-Propen 24c, also einen etwas zu geringen Anteil. Obwohl dies eine ordentliche Übereinstimmung darstellt, scheint im Gleichgewicht mehr Z,E-Isomeres 7 vorzuliegen als aus den Protonierungsprodukten nach obigen Annahmen berechnet wird.

Die Gleichgewichtskonstante war unabhängig davon, von welchem Isomeren ausgegangen wurde und war weiterhin unabhängig vom Lösungsmittel: Im Rahmen der Fehlergrenzen ergab sich kein Unterschied, ob die Anionlösung in reinem THF-d₈ vermessen wurde, oder ob zusätzlich Isopropylcyclohexylamin oder HMPT oder beides vorhanden waren.

D) Dynamische Phänomene im NMR-Spektrum des 1,3-Diphenylallylanions 7

Das NMR-Spektrum des 1,3-Diphenylallylanions 7 zeigt bei Temperaturerhöhung über 30°C hinaus eine deutliche Linienverbreiterung, die reversibel ist. Es handelt sich dabei um die Koaleszenz zwischen den Signalen der isomeren Allylanionen E,E-7 und Z,E-7.

Dies ist ein weiterer Beweis für das Vorliegen eines mobilen Gleichgewichts zwischen den beiden isomeren Allylanionen E,E-7 und Z,E-7.

Der bei der Isomerisierungskinetik gefundene Geschwindigkeitsunterschied zwischen THF und THF/HMPT wird bei der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren (siehe Abb. 4) augenfällig. In THF, wo das Allylanion 7 schneller rotiert, zeigt sich bei +60°C eine starke Linienverbreiterung. In THF/HMPT, wo das Allylanion 7 5 - 6mal langsamer rotiert, ist bei gleicher Temperatur erst beginnende Linienverbreiterung zu erkennen.

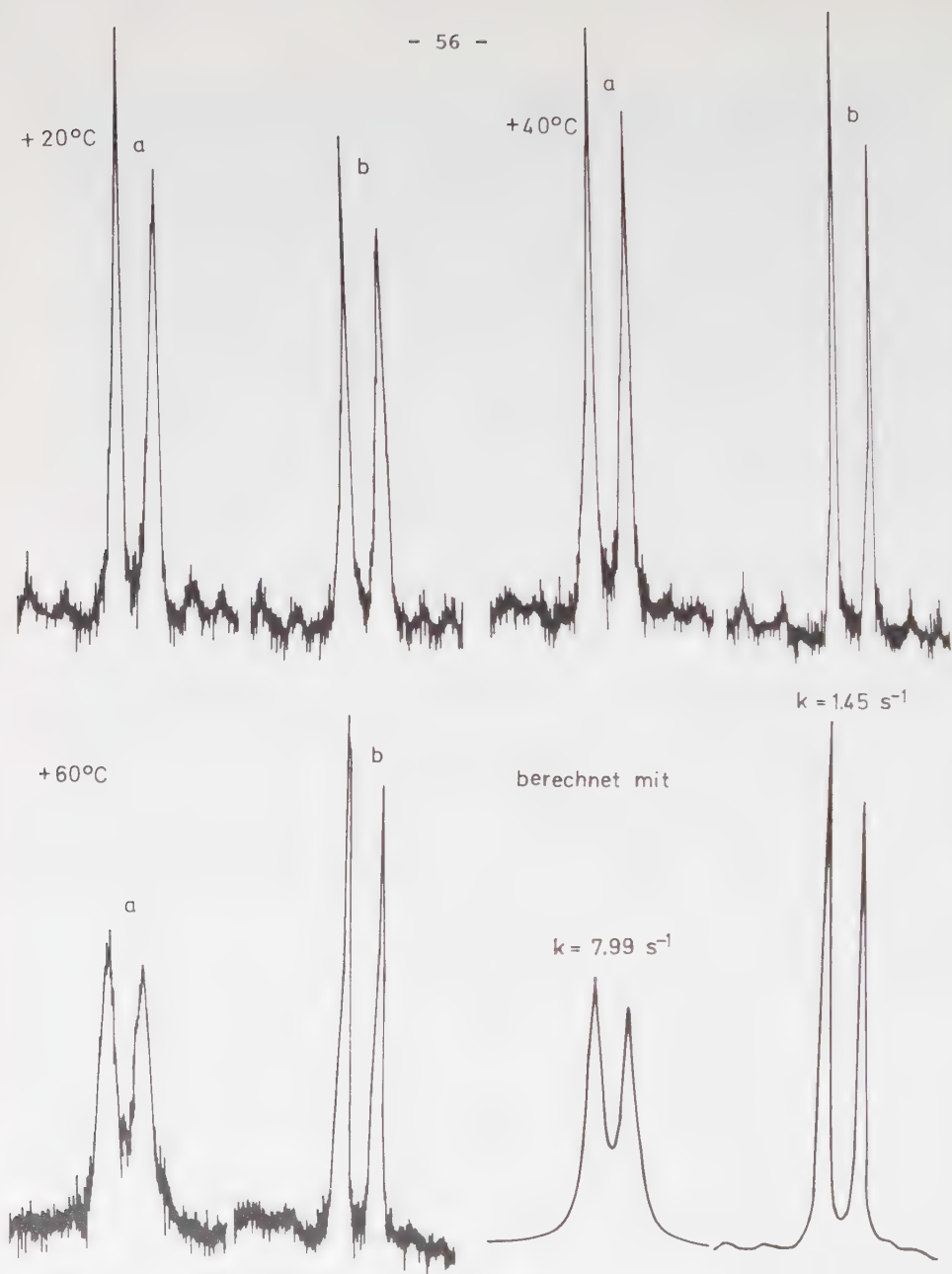


Abb. 4: Temperaturabhängigkeit der NMR-Signale von H-1 und H-3 des 1,3-Diphenylallyl anions 7, a) in THF-d_8 , b) in $\text{THF-d}_8/\text{HMPT}$.

Eine vollständige Linienformanalyse durchzuführen, erschien nicht sehr sinnvoll, weil sowohl die Bestimmung des Isomerenverhältnisses als auch die der Signalformen vergleichsweise ungenau vorzunehmen war.

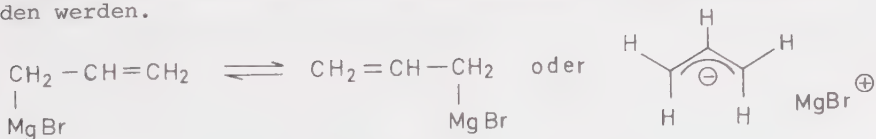
Lediglich zur Absicherung wurde versucht, die dynamischen Phänomene rechnerisch zu reproduzieren. Durch Extrapolation der Geschwindigkeitsmessungen (zwischen -55° und -37°C) und der Gleichgewichtsmessungen (zwischen -30° und $+35^{\circ}\text{C}$) auf die Temperatur von $+60^{\circ}\text{C}$ ergibt sich $k_1 = 66.2 \text{ s}^{-1}$, $K = 8.29$ und $k_{-1} = 7.99 \text{ s}^{-1}$ für das System in THF; Division durch den Faktor 5.5 ergibt $k_{-1} = 1.45 \text{ s}^{-1}$ für das System in THF/HMPT. Die Simulation der Spektren durch das Computerprogramm DNMR II, (das dankenswerterweise von Prof. Dr. G. Binsch zur Verfügung gestellt wurde) mit diesen Werten ist in Abbildung 4 dargestellt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit lassen sich also die dynamischen Phänomene quantitativ absichern.

F) Diskussion

Es ist angebracht, die obigen Daten im Zusammenhang mit den bisherigen Literaturergebnissen zu diskutieren.

1. Rotationsbarrieren von anderen Allylanionen

Allylmagnesiumbromid in Diethylether zeigt zwischen -80°C und $+33^{\circ}\text{C}$ ein NMR-Spektrum vom AB_4 -Typ⁵⁹. Ob ein mobiles Gleichgewicht zwischen kovalenten Verbindungen oder ein rasch rotierendes Allylanion vorliegt, kann prinzipiell nicht unterschieden werden.



Allyllithium zeigt bei Raumtemperatur in THF im NMR-Spektrum ebenfalls ein AB_4 -System; bei -87°C aber läßt sich ein $\text{AA}'\text{BB}'\text{C}$ -System beobachten, beweisend für eine symmetrische, ionische Struktur⁶⁰. Die temperaturabhängige Änderung des NMR-Spektrums beruht auf einer Topomerisierung für deren Mechanismus eine schnelle Rotation im Allyl-Teil vorgeschlagen wurde.

Die nachstehende Tabelle 6 faßt die Ergebnisse zusammen, die bislang bei Topomerisierungen von Allylanionen erhalten wurden. In allen Fällen wurde Rotation im Allyl-Teil als Ursache der dynamischen Phänomene angenommen.

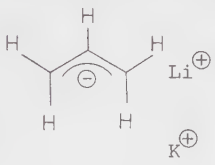
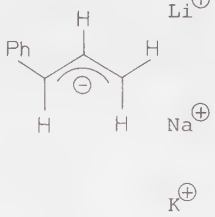
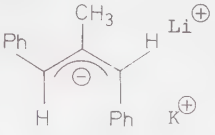
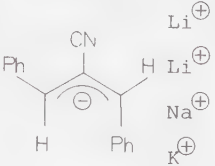
Bsp.	Allylanion, Gegenion, Solvens	Ionenpaar-Charakter im GZ	Rotationsbarriere (kcal/mol) oder Koaleszenztemperatur T_c ($^{\circ}\text{C}$)	Lit.
1	 Ether THF K ⁺ THF	K-IP K-IP	$E_A = 10.5$ $\Delta G_{60^{\circ}\text{C}}^{\ddagger} \geq 17$	60 61
2	 Ether THF Ether THF K ⁺ THF	K-IP	$\Delta G^{\ddagger}$ -Methylen 15.7 17.0 - > 17.8 > 20.1	62
3	 THF	S-IP K-IP	$T_c = 30 \pm 2^{\circ}\text{C}$ $\Delta G_{30^{\circ}\text{C}}^{\ddagger} = 14.2$ $T_c = 15 \pm 4^{\circ}\text{C}$	63
4	 THF DMSO	S-IP	$\Delta G_{62^{\circ}\text{C}}^{\ddagger} = 16.5$	15

Tabelle 6: Topomerisierungen von Allylanionen (K-IP = Kontakt-Ionenpaar; S-IP = Solvens-getrenntes Ionenpaar).

Tabelle 7 gibt die drei Arbeiten wieder, in denen über die Isomerisierung von Allylanionen berichtet wurde.

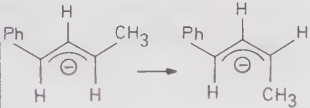
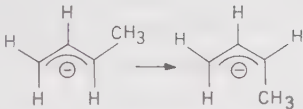
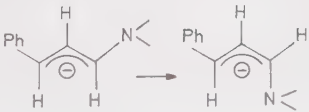
Bsp.	Allylanion, Gegenion, Solvens	Ionenpaar-Charakter im GZ	Rotationsbarriere (kcal/mol)	Lit.
1	 $K^{\oplus}$, fl. NH_3	?	$\Delta G^{\ddagger} = 20.4$	57
2	 $K^{\oplus}$, THF	K-IP	$\Delta G^{\ddagger} \sim 20 - 23$	64
3	 $Li^{\oplus}$, THF	?	$\Delta G^{\ddagger} \approx 26$	65

Tabelle 7: Isomerisierungen von Allylanionen (K-IP = Kontakt-Ionenpaar).

Die in Tabelle 6 und 7 zusammengefaßten Ergebnisse lassen gewisse Trends erkennen:

- a) In Kontakt-Ionenpaaren steigt die Rotationsbarriere mit der Solvens-Polarität und der Elektropositivität des Gegenions (Tabelle 6, Beispiel 1 und 2).
- b) Solvens-getrennte Ionenpaare zeigen etwas höhere Rotationsbarrieren als Kontakt-Ionenpaare (Tabelle 6, Beispiel 3).

Bei der geringen Zahl der untersuchten Allylanionen, die zudem strukturell erhebliche Unterschiede zeigen, ist diesen Schlußfolgerungen gegenüber große Vorsicht angebracht. Die Bedeutung der Meßwerte im Hinblick auf die Rotationsbarriere im freien Allylanion wird im folgenden untersucht.

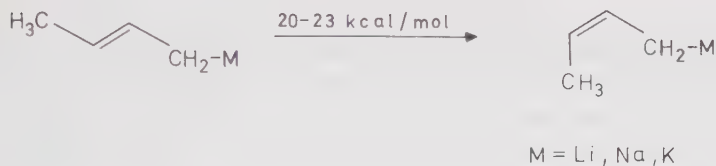
2. Effekt unsymmetrischer Substitution

Die höchsten Rotationsbarrieren wurden bei 1-Alkyl- und 1-Amino-Allylanionen gefunden (Tabelle 7). Es ist bekannt, daß Alkyl- und Aminogruppen Carbanionen ⁶⁶ destabilisieren, so daß im Grundzustand die negative Ladung zum nicht substituierten C-3 verschoben wird. ¹³C-Messungen bestätigen dies bei 1-Alkyl-Allylanionen eindeutig ⁶⁷. Diese Ladungsverschiebung sollte im Übergangszustand der Rotation noch ausgeprägter sein.



Nach dem VB-Formalismus bedeutet das, daß die rechte Grenzstruktur stärkeres Gewicht erhält. In dieser Grenzstruktur wird die Bindung zwischen C-2 und C-3 als Einfachbindung dargestellt, für die eine sehr niedrige Rotationsbarriere zu erwarten ist. Diese Barriere ist jedoch noch nie gemessen worden!

Die Rotationsbarriere von über 20 kcal/mol bezieht sich nämlich auf die Bindung zwischen C-1 und C-2, die in dieser Grenzformel als Doppelbindung erscheint. Von "der hohen Rotationsbarriere des Allylanions" zu sprechen, ist also nicht gerechtfertigt. Man könnte ebensogut sagen, daß hier ein Olefin mit einer erstaunlich niedrigen Isomerisierungsbarriere von nur wenig über 20 kcal/mol vorliegt.



Schlosser verwendet die hier dargestellte Formelschreibweise und spricht folgerichtig von "2-Alkenylkalium-Verbindungen" ⁶⁴. Bei den 1-Amino-Allylanionen ⁶⁵ ist die gleiche Argumentation anzuwenden. Wiederum ist es bezeichnend, daß nur für die formale Doppelbindung zwischen C-1 und C-2 die Isomerisierungsbarriere gemessen werden konnte.



Anders ist die Situation beim 1-Phenyl-allylanion ⁶². Hier konnte nur die Rotation um die Bindung zwischen C-2 und C-3 beobachtet werden. Die Stabilisierung der negativen Ladung durch den Phenylrest erklärt zwanglos den Unterschied zu den vorher erwähnten Alkyl- und Amino-Allylanionen.



Analog zu den Ergebnissen bei den Alkyl- und Amino-Allylanionen ist hier die Rotationsbarriere der formalen Einfachbindung in der bevorzugten Grenzstruktur unbekannt, also die Rotationsbarriere zwischen C-1 und C-2. Aus der Umsetzung von cis-Propenylbenzol mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bei -20°C , die nur das E-konfigurierte Anion lieferte ⁵⁷, kann jedoch geschlossen werden, daß diese erwartungsgemäß die kleinere Barriere ist. Die drei Beispiele zeigen, daß unsymmetrische Substitution den Schluß auf die Rotationsbarriere des Allylanions nicht zuläßt. Es gibt vielmehr zwei verschiedene Barrieren, von denen bislang immer nur eine, die vermutlich größere, beobachtet wurde.

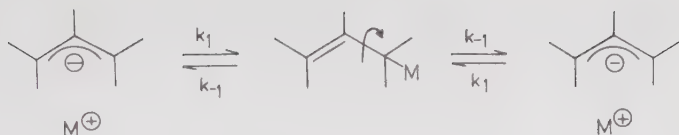
3. Effekt der Ionenpaar-Bildung

Eine wesentliche, zusätzliche Komplikation für das Verständnis von Rotationsbarrieren besteht in deren Abhängigkeit vom Ionenpaar-Charakter des betreffenden Allylanions.

Das einzige, symmetrisch substituierte System ist das Allylanion selbst (Tabelle 6, Beispiel 1). Die Bildung von Kontakt-Ionenpaaren führt zu einem sehr großen Unterschied in den Rotationsbarrieren, die bei Kalium als Gegenion rund 7 kcal/mol höher ist als bei Lithium.

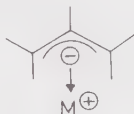
Zur Diskussion der Ionenpaareffekte werden drei Erklärungen herangezogen:

- a) Die ionische Struktur des Allylanions steht im Gleichgewicht mit kovalenten Strukturen, die ähnlich niedrige Rotationsbarrieren wie Alkane haben sollten ⁶⁸.



Die beobachteten Topomerisierungen und Isomerisierungen würden demnach nur die Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} wiedergeben. k_1 und k_{-1} , die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung und des Zerfalls der kovalenten Spezies sind abhängig von der Temperatur, dem Gegenion und dem Solvens.

- b) Das Allylanion hat im Grundzustand eine π -Komplex-artige Struktur, so wie es Rechnungen vorhersagen ⁶⁹.



Die Rotationsbarriere hängt dann entscheidend von der Größe dieser Wechselwirkung ab.

- c) Das Gegenion im Kontakt-Ionenpaar zieht induktiv Elektronendichte vom Allylsystem ab und schwächt dadurch die π -Bindung ⁶³. Mit zunehmenden Kationenradius wird dieser Effekt kleiner, deshalb sollte die Rotationsbarriere von Lithium zu Kalium größer werden.

In der Literatur besteht noch keine Einigkeit darüber, welcher Erklärung der Vorzug zu geben sei ⁷⁰. Es bleibt somit offen, ob man überhaupt Rotationsbarrieren von Allylanionen mißt, wenn

Kontakt-Ionenpaare vorliegen (Erklärung a)). Beobachtet man jedoch eine wirkliche Rotationsbarriere (Erklärung c)), ist immer noch ungewiß, wie verschiedene Gegenionen den Übergangszustand beeinflussen. Festzuhalten bleibt, daß bei jeder Isomerisierung bzw. Topomerisierung eines Kontakt-Ionenpaares das Gegenion die Aktivierungsenergie wesentlich beeinflusst.

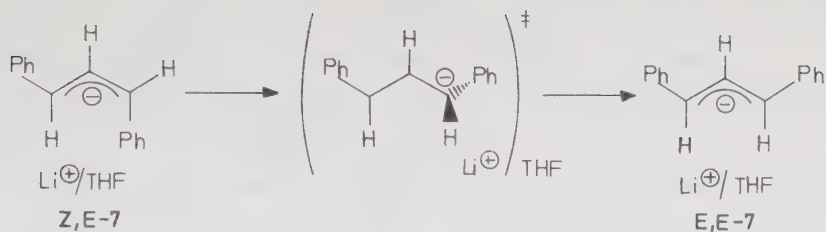
Bei Solvens-getrennten Ionenpaaren dagegen reichen im Grundzustand die elektrostatischen Kräfte nur dazu aus, die räumliche Trennung der Ionen zu verhindern. Direkte Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion sind auszuschließen¹⁷. Das Kation kann aber immer noch im Übergangszustand der Rotation eingreifen und die Höhe der Rotationsbarriere verändern.

Fazit: Eine wirkliche Allylanion-Rotationsbarriere kann nur dann gemessen werden, wenn auch im Übergangszustand der Rotation ein Solvens-getrenntes Ionenpaar vorliegt.

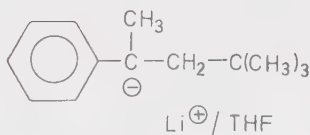
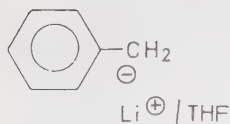
4. Grund- und Übergangszustand bei der Isomerisierung des 1,3-Diphenylallylanions 7

Aus eingehenden NMR- und UV-Studien von Young et al.¹⁶ geht hervor, daß 1,3-Diphenylallylanionen neben zwei verschiedenen Kontakt-Ionenpaaren Solvens-getrennte Ionenpaare bilden können. Für Lithium in THF wurden bei einer Nachweisgrenze von $< 2 \%$ nur Solvens-getrennte Ionenpaare gefunden.

Solvens-getrennte Ionenpaare stellen die optimale Annäherung an freie Ionen dar, die praktisch nur in einer minimalen Konzentration ($\sim 10^{-7}$ mol/l) vorliegen. Nachdem gezeigt wurde, daß unabhängig von Z,E- oder E,E-Konfiguration die Trennung der Ionen durch ein Lösungsmittelmolekül erfolgt⁷¹, dürfte dies auch für die beiden in der vorliegenden Arbeit untersuchten 1,3-Diphenylallylanionen Z,E-7 und E,E-7 gelten.



Der Übergangszustand der Rotation wird sicherlich durch die Kombination aus Benzylanion und Styrol richtig beschrieben. Der Ionenpaarcharakter eines solchen sekundären Benzylanions kann zur Zeit nicht zuverlässig angegeben werden, weil geeignete Modelle nicht untersucht wurden. Benzyllithium bildet in THF Kontakt-Ionenpaare ⁷², das von Fraenkel ⁷³ untersuchte 2-Lithio-2-phenyl-4,4-dimethylpentan dagegen solvensgetrennte Ionenpaare.



Kontakt-Ionenpaar

Solvens-getrenntes Ionenpaar

Aus den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten kinetischen Messungen folgt, daß im 1,3-Diphenylallylanion 7 der Übergangszustand der Rotation einem Kontakt-Ionenpaar ähnelt, das um 0.8 - 0.9 kcal/mol gegenüber dem Solvens-getrennten Ionenpaar stabilisiert ist. Es kann nämlich angenommen werden, daß in der verwendeten 1 : 1 Mischung aus THF-d₈ und HMPT spezifische Solvation des Lithium-Kations durch HMPT die Trennung der Ionen auch im Übergangszustand herbeiführte. Bei den Naphthylmethyl-anionen wurde gezeigt, daß in HMPT freie Ionen vorliegen ⁷⁴.

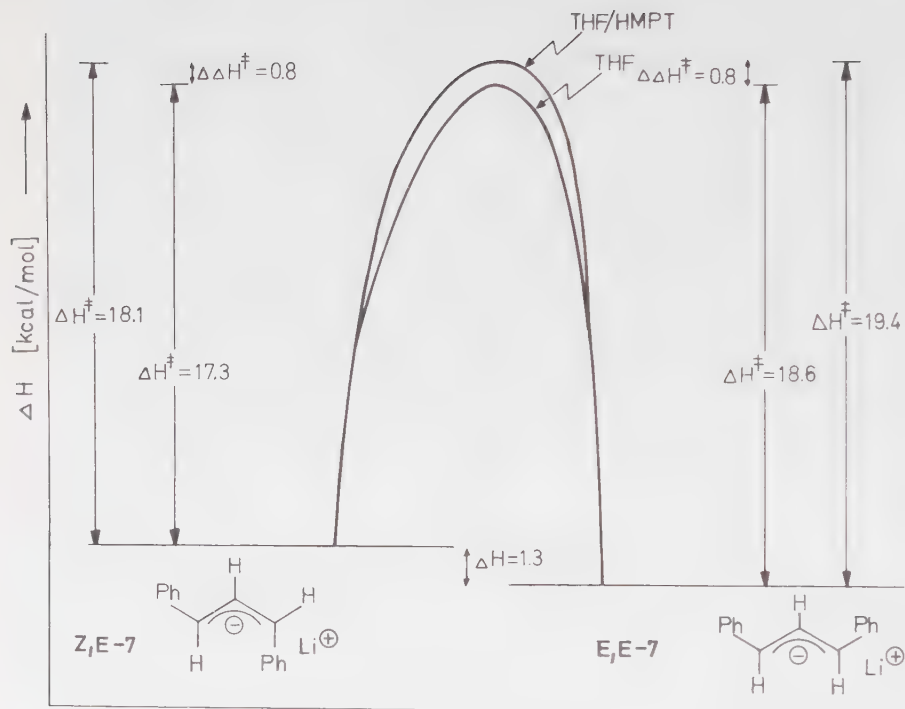


Abb. 5: Energiediagramm des 1,3-Diphenylallylanions **7**

Das in Abbildung 5 gezeigte Energiediagramm faßt die kinetischen und thermodynamischen Untersuchungen am 1,3-Diphenylallylanion **7** zusammen. Folgendes Ergebnis sei besonders hervorgehoben: 19.4 kcal/mol stellen die untere Grenze des notwendigen Energiebeitrages dar, um im (E,E)-1,3-Diphenylallylanion **7** eine Allyl-CC-

Bindung um 90° zu drehen. Ein möglicherweise noch vorhandener Ionenpaar-Effekt sollte geringfügig sein. Damit ist erstmals die Rotationsbarriere eines Allylanions gemessen worden, bei dem

- a) der Substituenten-Einfluß sich gleichmäßig auf beide Allyl-CC-Bindungen auswirkt und
- b) Grund- und Übergangszustand weitgehend unbeeinflußt vom Gegenion sind. Die gemessene Rotationsbarriere dürfte die bestmögliche Approximation für die Rotationsbarriere des freien 1,3-Diphenyl-Allylanions 7 darstellen.

Die 2-Methyl- und 2-Cyan-1,3-diphenylallylanionen (Tabelle 6, Beispiel 3 und 4) zeigen ähnliche, aber erwartungsgemäß etwas verminderte Aktivierungsenergien für die Topomerisierung, verglichen mit der Rotationsbarriere des 1,3-Diphenylallylanions 7. Das kann als weiterer Hinweis für die von Boche und Martens ¹⁵ getroffene Annahme gelten, daß diese Topomerisierung durch eine Folge von zwei Einfachrotationen verursacht wird.

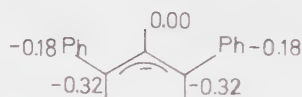
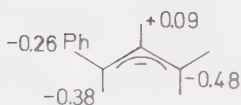
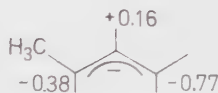
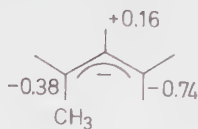
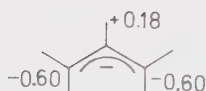
5. Einfluß der Substituenten auf die Ladungsverteilung und den Ionenpaarcharakter

Der letztlich verbleibende Einfluß auf die Rotationsbarriere des Allylanions 7 beruht auf dem Substituenteneinfluß. Er läßt sich besser verstehen, wenn man mit Hilfe von ¹³C-NMR-Verschiebungen die Ladungsverteilung im 1,3-Diphenylallylanion 7 bestimmt ⁷⁰ und Vergleiche zu anderen Allylanionen zieht.

a) Grundzustand

Nimmt man das arithmetische Mittel der chemischen Verschiebungen der beiden sp^2 -C-Atome im zugehörigen Olefin als Vergleichswert für die chemischen Verschiebungen der drei C-Atome des Allylanions (bzw. vergleicht man bei vorhandenen Phenylresten die chemische Verschiebung der aromatischen C-Atome des Olefins mit denen im Allylanion) und summiert über alle C-Atome, so ergibt sich ein relativ konstanter Wert von 124 ± 5 ppm Verschiebung zu höherem Feld bei den fünf der hier diskutierten Allylanionen, für die Messungen vorliegen ⁶⁷:

Allyllithium, 1-Methylallyllithium (Z- und E-Isomeres), (E)-1-Phenylallyllithium jeweils in THF und (E,E)-1,3-Diphenylallylnatrium in flüssigem Ammoniak. Mit der Umrechnung von 124 ppm/Ladungseinheit ⁷⁵ lassen sich folgende Ladungsverteilungen ermitteln:



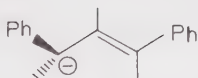
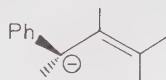
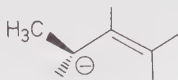
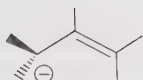
Von allen Anionen besitzt erwartungsgemäß das 1,3-Diphenylallylanion die geringste Ladung an C-1 und C-3 im Allylteil. Aus den UV-Messungen von Young ^{16,63} weiß man aber von dem delikatsten Zusammenspiel von Temperatur, Lösungsmittelpolarität und Gegenion, welches hier das Verhältnis von Solvens-getrennten und Kontakt-Ionenpaaren bestimmt. Man kann also schließen, daß eine Ladungsdichte von -0.32 ungefähr den Grenzbereich bildet, in dem das Anion bei der Konkurrenz mit dem Lösungsmittel um das Kation unterliegen kann.

Die anderen Anionen tragen mindestens -0.48 Ladungseinheiten an einem der terminalen C-Atome und liegen vermutlich deshalb nicht mehr als Solvens-getrennte Ionenpaare vor. Die La-

ungsdichte könnte als heuristisches Prinzip dienen, um den unterschiedlichen Ionenpaar-Charakter zu verstehen.

b) Übergangszustand

Wie sieht es nun im Übergangszustand der Rotation aus? Im Methyl-Allylanion und im Allylanion selbst muß es zwangsläufig zu einer sehr starken Wechselwirkung des Kations mit der bei der Rotation entstehenden Punktladung kommen. In den anderen beiden Fällen liegt ein Benzylanion vor.

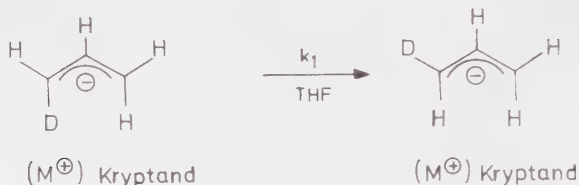


Benzyllithium bildet in THF Kontaktionenpaare ⁷²; aus ¹³C- und ¹H-NMR-Verschiebungen wurde eine Ladung von -0.4 Elektronen am Benzyl-C-Atom ermittelt ⁷⁶. Offensichtlich reicht hier die Solvatationsenergie nicht mehr zur Ionentrennung aus. Im eng verwandten Naphthylmethyllithium kann THF ebenfalls nicht die Bildung von Kontakt-Ionenpaaren verhindern, wohl aber HMPT ⁷⁴.

Dies mag als starker Hinweis darauf gelten, daß bei der Allylanion-Isomerisierung Z,E-7 → E,E-7 in der 1 : 1-Mischung von THF-d₈ und HMPT im Übergangszustand ebenfalls ein Lösungsmittelmolekül die Ionen trennte.

6. Einfluß der Substituenten auf die Höhe der Rotationsbarriere

Die hervorragende Fähigkeit von Phenylresten, auch negative Ladungen zu stabilisieren, ermöglicht also im 1,3-Diphenylallylanion die Rotation weitgehend unbeeinflußt vom Gegenion zu beobachten. Diese Stabilisierung sollte aber gleichzeitig verantwortlich sein für eine niedrigere Rotationsbarriere im Vergleich zum unsubstituierten Allylanion. Die wahre Rotationsbarriere des unsubstituierten Allylanions könnte am ehesten bei folgendem Versuch zu messen sein: Isomerisierung eines stereospezifisch deuterierten Allylanions, bei dem das Gegenion durch einen Kryptanden optimal komplexiert ist.



Es steht jedoch zu fürchten, - die Bewältigung der Synthese- und der Löslichkeitsprobleme vorausgesetzt -, daß das Allylanion unter diesen Bedingungen eine andere Form der Ladungsstabilisierung im Übergangszustand findet, die in der Reaktion mit dem Lösungsmittel zur Zerstörung des Allylanions führen würde. Dann aber wäre die Situation beim Allylanion völlig gleichgelagert wie beim Allylkation, wo Childs schrieb, daß es unwahrscheinlich sei, "... that the barrier to rotation of an unsubstituted allyl cation could ever be measured ... " ⁷⁷.

V. Redoxreaktionen des 1,3-Diphenylallylanions 7

A) Reduktion

Das vorige Kapitel beschreibt unter anderem die Darstellung des 1,3-Diphenylallylanions 7 (Z,E- und E,E-Isomeres) durch Umsetzung des Cyclopropylbromids 5ct mit Lithium in THF. Abbildung 2 zeigt das NMR-Spektrum einer so bei -60°C erhaltenen Lösung. Spektren so guter Auflösung zu bekommen, war jedoch sehr schwierig, weil mehr oder minder stark verbreiterte Linien zu beobachten waren.

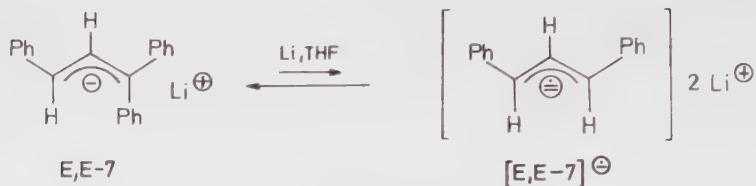
Es konnte gezeigt werden, daß - unabhängig von der Art der Herstellung des Allylanions 7 - Kontakt der Allylanionlösung mit metallischem Lithium zu dieser Linienverbreiterung führte.

Setzte man z. B. 1,3-Diphenylpropen 24t mit n-Butyllithium in THF um, erhielt man eine Lösung mit dem bekannten NMR-Spektrum des Allylanions 7. Nach viertägigem Rühren dieser Lösung mit $\sim 1\text{g}$ Lithium (ungefähr 30facher Überschuß, rund 200 Lithiumstücke) wurde erneut ein NMR-Spektrum gemessen: Außer elektromagnetischem Rauschen ließen sich selbst bei maximaler Verstärkung keine Signale mehr registrieren.

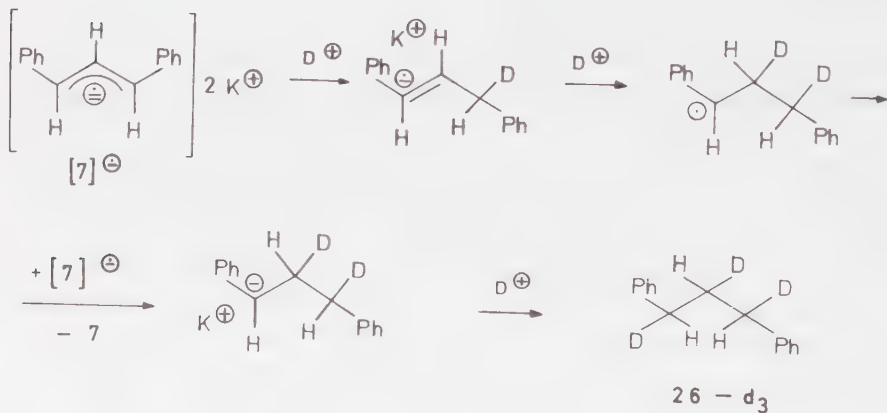
Durch die extreme Linienverbreiterung im NMR-Spektrum wird die Annahme einer paramagnetischen Spezies nahegelegt. Diese Annahme konnte durch die Beobachtung eines intensiven ESR-Signals bestätigt werden. Eine Identifizierung der Radikal-Spezies war nicht möglich, weil das ESR-Signal keinerlei Aufspaltung zeigte. Auch in einem Tieftemperatur-Spektrum (Umsetzung von Z,E-7 mit Lithium bei -78°C) war keine Änderung zu erkennen.

Das Entstehen einer neuen Spezies bei der Umsetzung von 7 mit Lithium ließ sich auch optisch an einem starken Anstieg der Extinktion im sichtbaren Licht erkennen. War beispielsweise ein Magnet-Rührstäbchen am Boden des Schlenkkolbens leicht erkennbar, der eine Lösung des Allylanions 7 in THF enthielt (die Füllhöhe des Kolbens war etwa 2 cm), so konnte man nach einigen Stunden Rühren mit metallischem Lithium das Rührstäbchen nicht mehr sehen. Der Farbton änderte sich dabei jedoch nur unwesentlich. Auf eine spektralphotometrische Verfolgung der Reaktion mußte wegen mangelnder Ausrüstung verzichtet werden.

Eine plausible Erklärung dieser Phänomene besteht darin, daß das 1,3-Diphenylallylanion 7 durch metallisches Lithium zu einem Radikaldianion reduziert wird.



Für die Lithiumverbindung fehlt jedoch der letzte Beweis für diese Formulierung. Protonierung führte nämlich bei einer Nachweisgrenze von 0.5 % zum Ausgangsprodukt, dem 1,3-Diphenylpropan 24 zurück! Verwendete man allerdings statt Lithium Kalium als Reduktionsmittel, erhielt man nach Aufarbeiten mit D₂O neben 34 % monodeuteriertem 1,3-Diphenylpropan 24 rund 66 % trideuteriertes 1,3-Diphenylpropan 26-d₃. Für die Protonierung sei folgendes Reaktionsschema vorgeschlagen:

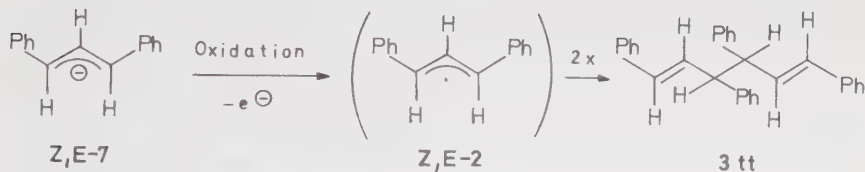


Demnach sollten 24 und 26 im Verhältnis 1 : 1 entstehen. Der höhere Prozentsatz von 26 deutet sogar auf die Bildung eines Trianions.

Nachdem das Radikal-Dianion $[7]^{\ominus\ominus}$ offensichtlich keine irreversible Folgereaktion eingeht, sollte es prinzipiell möglich sein, das Redoxpotential zu messen ^{17b}. Versetzte man die Lösung von 7 mit einem halben Äquivalent Lithiumnaphthalid, so verschwand die grüne Farbe des Naphthalin-Radikalanions augenblicklich und man beobachtete die rote Farbe von $[7]^{\ominus}$. Die Gleichgewichtskonstante in diesem System ist also $K > 10$; anders ausgedrückt: die Elektronenaffinität des 1,3-Diphenylallylanions in THF ist größer als die von Naphthalin!

B) Oxidation

Das 1,3-Diphenylallylanion 7 läßt sich nicht nur reduzieren, sondern auch sehr leicht oxidieren.



Erwartungsgemäß isolierte man das Dimerisationsprodukt des (E,E)-1,3-Diphenylallylradikals 2, das bekannte Tetraphenylhexadien 3tt als Diastereomerengemisch ^{4,8}. Es wurde durch Vergleich von IR- und NMR-Spektren sowie Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert. Als Oxidationsmittel wurden Quecksilber-I-chlorid, Quecksilber-II-chlorid, Jod und Nitrobenzol eingesetzt. Die Ausbeute an 3tt war jeweils quantitativ. Während für die Reaktion mit Quecksilbersalzen und mit Jod zu dem Dimeren 3tt neben dem oben formulierten Elektronentransfer auch andere Mechanismen in Frage kommen (z. B. eine Reaktion über Allyljodid oder Allylquecksilberchloride), kann bei der Reaktion des Allylanions 7 mit Nitrobenzol der Ein-Elektronen-Transfer als sicher gelten. Es sei auf die Ähnlichkeit dieser Reaktion mit Arbeiten von Kornblum ⁷⁸ und von Russell ⁷⁹ hingewiesen, bei denen p-Nitrobenzylchloride bzw. Nitrobenzol als Oxidationsmittel verwendet wurden.

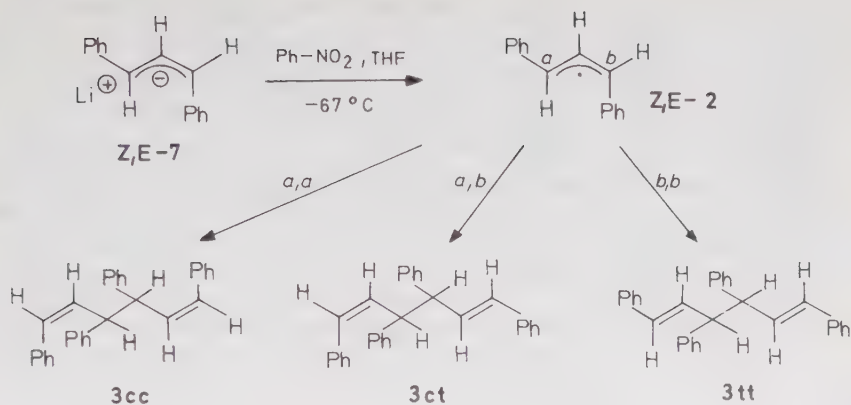
Die sich der Oxidation anschließende, irreversible Dimerisierung verbietet hier den Schluß auf das Redoxpotential des Allyl-anions 7. Diese Größe könnte durch Cyclovoltametrie bei sehr hohen Sweep-Geschwindigkeiten zugänglich werden.

Abgesehen von der bemerkenswert einfachen Synthese des Tetraphenylhexadiens 3tt ist besonders die Reaktion mit Quecksilber-II-chlorid von Interesse, weil hierbei die gängige Umsetzung von polaren Organometallverbindungen mit Quecksilber-II-chlorid zu Organo-Quecksilberverbindungen vollständig versagt ⁸⁰.

VI. Die Rotationsbarriere des 1,3-Diphenylallylradikals 2

A) Dimerisierungsprodukte des Z,E-1,3-Diphenylallylradikals (Z,E-2)

Die Oxidation des Allylanions 7 zum Allylradikal 2 mit Nitrobenzol läuft selbst bei -87°C sehr rasch ab - erkennbar sowohl am scharfen Farbumschlag vom Rot des Allylanions 7 zum Dunkelbraun der Reaktionslösung als auch an der quantitativen Umsetzung, wenn man nach einer Minute mit Methanol protoniert. Dabei führte die Umsetzung des Z,E-Allylanions 7 mit Nitrobenzol bei -82°C und -67°C sowie mit Jod bei -82°C zu den drei möglichen Dimerisationsprodukten des 1,3-Diphenylallylradikals 2 in quantitativer Ausbeute. Neben dem bereits bekannten trans,trans Dimeren ⁸ 3tt, konnte durch präparative Dickschichtchromatographie das cis, trans Dimere 3ct und das cis,cis Dimere 3cc isoliert werden. Kreuz-Dimere zwischen Z,E-2 und dem Nitrobenzol-Radikalanion konnten nicht entdeckt werden.



Die neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse sowie IR-, UV- und NMR-Spektrum identifiziert.

3cc, wie die beiden anderen Dimeren als Diastereomerengemisch vorliegend, erstarrte zu einem Festkörper ohne definierten Schmelzpunkt. Es zeigte keine IR-Absorption zwischen 920 und 1020 cm^{-1} , wie es bei *cis*-1,2-disubstituierte Olefine zu erwarten ist ⁴⁷. Die UV-Absorption mit $\lambda_{\text{max}} = 246\text{ nm}$, $\epsilon = 18490$ ist mit der des *cis*-1,3-Diphenylpropens 24c, $\lambda_{\text{max}} = 243\text{ nm}$, $\epsilon = 15800$ gut vergleichbar. Der eindeutige Beweis für die *cis,cis*-Konfiguration von 3cc folgt aus dem $270\text{ MHz-}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Abbildung 5), in welchem sich durch Entkopplung zwei AB-Systeme (mit $J = 12.0\text{ Hz}$ und $J = 12.2\text{ Hz}$) für die olefinischen Protonen der beiden Diastereomeren nachweisen ließen. Als Vergleich kann hier das entkoppelte Spektrum des *trans,trans*-Dimeren 3tt dienen, in dem die entsprechenden Kopplungskonstanten 15.8 und 16.0 Hz betragen (siehe Abbildung 6).

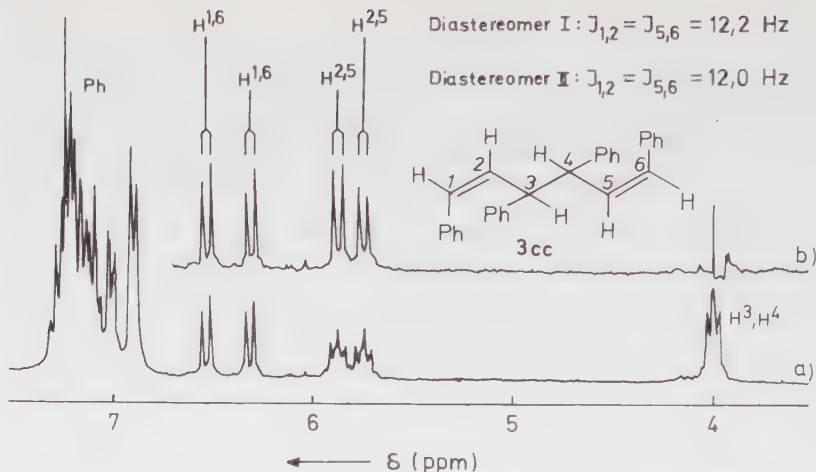


Abb. 5: ^1H -NMR-Spektrum von a) cis,cis-1,3,4,6-Tetraphenylhexadien-(1,5) (Diastereomerengemisch 3cc) und b) Teilspektrum bei Entkoppeln der Benzylprotonen in CDCl_3 bei 270 MHz mit TMS als internem Standard.

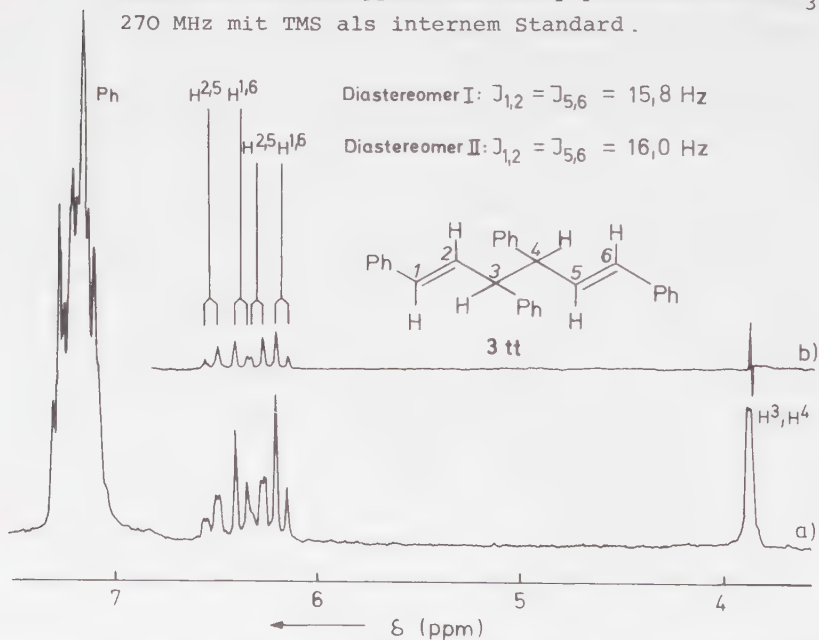


Abb. 6: ^1H -NMR-Spektrum a) von trans,trans-1,3,4,6-Tetraphenylhexadien-(1,5) (Diastereomerengemisch 3tt) und b) Teilspektrum bei Entkoppeln der Benzylprotonen in CDCl_3 bei 270 MHz mit TMS als internem Standard.

3ct, das als Öl vorlag, zeigte im IR-Spektrum eine Bande bei 952 cm^{-1} (3tt: Bei 950 cm^{-1} und 959 cm^{-1}) und im UV-Spektrum eine Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 253\text{ nm}$, $\epsilon = 26490$, (3tt: $\lambda_{\text{max}} = 253\text{ nm}$, $\epsilon = 21380$ und $\lambda_{\text{max}} = 258\text{ nm}$, $\epsilon = 22390$), womit das Vorliegen einer trans-Doppelbindung gesichert ist.

Die Integration und die zu erwartende Kompliziertheit des NMR-Spektrums stützt die Zuordnung zusätzlich; die gleichzeitige Entkopplung aller benzyllischen Protonen gelang jedoch nicht (siehe Abbildung 7).

Herrn Prof. Dr. H. Kessler, Universität Frankfurt, sei für die Aufnahme der NMR-Spektren herzlich gedankt.

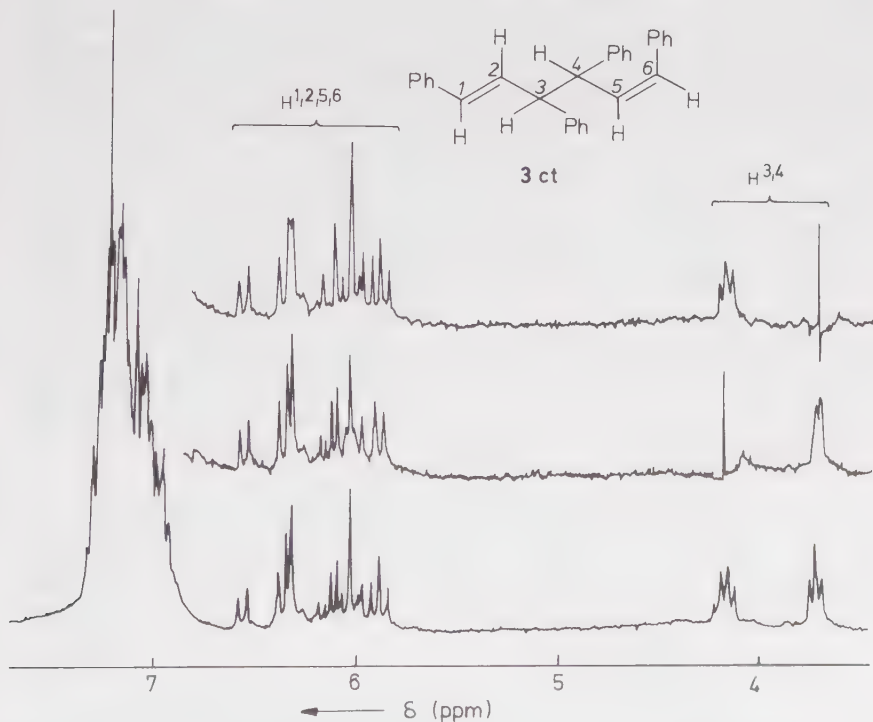


Abb. 7: ^1H -NMR-Spektrum von a) cis,trans-1,3,4,6-Tetraphenylhexadien-(1,5) (3ct) und b) Teilspektrum mit Entkopplung der Benzylsignale in CDCl_3 bei 270 MHz mit TMS als internem Standard.

B) Rotationsbarriere des 1,3-Diphenylallylradikals 2

Allylradikale dimerisieren in diffusionskontrollierter Reaktion⁸¹. Obwohl nicht beweisbar, muß angenommen werden, daß beim vorliegenden Z,E-Allylradikal 2 an beiden möglichen Positionen die Dimerisierung mit gleicher Geschwindigkeit erfolgt. Das würde bedeuten, daß die Dimeren 3cc:3ct:3tt im statistischen Verhältnis 0.25:0.50:0.25 entstehen, wenn von isomerenfreiem Allylradikal Z,E-2 ausgegangen wird.

Bei den oben beschriebenen Reaktionen des Z,E-Allylanions 7 wurden im einzelnen folgende Isomerenverhältnisse beobachtet: Z,E-7 und Nitrobenzol bei -82°C (nach 1 Minute protoniert): $8 \pm 5 \% \text{ 3cc}$, $20 \pm 10 \% \text{ 3ct}$ und $70 \pm 10 \% \text{ 3tt}$. Im Kontrollversuch wurde nach einer Stunde protoniert. Nachdem sich keine signifikante Änderung des Isomerenverhältnisses ergab, folgt daraus, daß die Dimeren unter den Versuchsbedingungen stabil sind. Z,E-7 und Jod bei -82°C : $8 \pm 5 \% \text{ 3cc}$, $30 \pm 10 \% \text{ 3ct}$ und $60 \pm 10 \% \text{ 3tt}$ (40 % Umsatz, die Anionlösung erstarrte beim Zugabe der Jodlösung). Z,E-7 und Nitrobenzol bei -67°C : $6 \pm 4 \% \text{ 3cc}$, $15 \pm 10 \% \text{ 3ct}$ und $80 \pm 10 \% \text{ 3tt}$. Z,E-7 und Nitrobenzol bei Raumtemperatur $0 \% \text{ 3cc}$, $10 \pm 5 \% \text{ 3ct}$ und $90 \pm 5 \% \text{ 3tt}$. Z,E-7 und Quecksilber-II-chlorid bei -82°C und bei Raumtemperatur: $100 \% \text{ 3tt}$, kein 3ct bei einer Nachweisgrenze von 0.5 %.

Die Isomerenverhältnisse konnten gaschromatographisch nicht bestimmt werden. Aus den verfügbaren NMR-Spektren ließen sich nur die obigen Näherungswerte erhalten.

Aus den gefundenen Isomerenverhältnissen folgt, daß vor der Dimerenbildung eine Isomerisierung des Allylradikals Z,E-7 eingetreten sein mußte. Folgende Mechanismen kommen für diese Isomerisierung in Betracht.

1. Thermische Isomerisierung

Wenn die Rotationsbarriere des Allylradikals 2 genügend klein ist, kann selbst bei tiefen Temperaturen (-82°C) eine thermische Isomerisierung erfolgreich mit der sehr raschen Dimerisierung konkurrieren.

2. Katalytische oder andere Isomerisierungen

Hier sind mindestens drei Prozesse denkbar: Isomerisierung während des Elektronentransfers, katalytische Isomerisierung z. B. durch reversible Adduktbildung und Dimeren-Bildung aus nicht-radikalischen Zwischenstufen. Insbesondere bei dem Versuch mit Quecksilber-II-chlorid muß solch ein Prozeß stattgefunden haben. Aus dem Isomerenverhältnis der drei Dimeren 3cc, 3ct und 3tt läßt sich die Geschwindigkeitskonstante der Rotation und damit die Aktivierungsenergie der Rotation abschätzen, wie im folgenden dargestellt wird. Weil aber nicht-thermische Isomerisierungen nicht ausgeschlossen werden können, ergibt die Abschätzung nur eine untere Grenze für die Aktivierungsenergie der thermischen Reaktion.

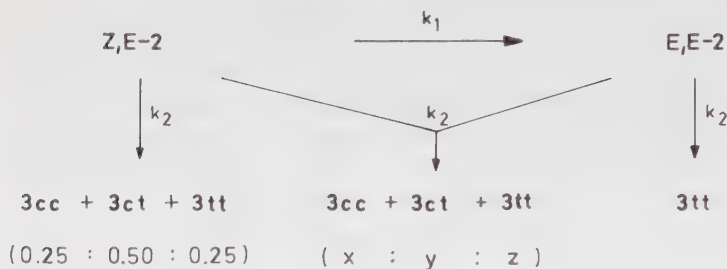
Das Allylradikal Z,E-2 isomerisiert mit k_1 zum Allylradikal E,E-2. Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante der Dimerisierung sei unabhängig von der Konfiguration des Allylradikals 2 und gleich der Geschwindigkeitskonstanten der Diffusion k_{diff} , dividiert durch den Faktor 4. Es gibt nämlich zahlreiche Beispiele, die zeigen, daß Rekombination und Diffusion um diesen Faktor unterschieden sind, ohne daß der Grund dieser Abweichung endgültig geklärt wurde ^{42c}.

Die Diffusionsgeschwindigkeit läßt sich aus der Temperatur und der Solvens-Viskosität η nach einer von Debye 1942 aufgestellten Gleichung ⁸² berechnen:

$$k_{diff} = \frac{8}{3} \frac{RT}{\eta} \quad (R = 8.3143 \text{ J/Kmol})$$

Die Messung von η wurde mit einem Ostwaldschen Kapillarviskosimeter durchgeführt und ergab $\eta = 2.6 \text{ cP}$ bei -67°C für die Reaktionslösung mit Nitrobenzol als Oxidationsmittel. Das entspricht $k_{diff} = 1.8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ und $k_{dim} = k_2 = 4.5 \cdot 10^8 \text{ l/mols}$.

Die Isomerisierung des Allylradikals 2 (mit k_1) und die Dimerisierung (mit k_2) stehen durch folgendes Reaktionsschema in Beziehung:



Es sei a der Molenbruch von $\underline{\text{Z,E-2}}$ und b der von $\underline{\text{E,E-2}}$; dann gilt bei statistischer Dimerenbildung für die relativen Verhältnisse der Dimeren (x , y und z):

$$(1) \quad x = \frac{a^2}{4} \quad y = \frac{a^2}{2} + ab \quad z = \frac{a^2}{4} + ab + b^2$$

Während der Reaktion ändert sich der Molenbruch von $\underline{\text{Z,E-2}}$ und von $\underline{\text{E,E-2}}$ nach dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung⁸³. Bei den Anfangskonzentrationen $[\underline{\text{Z,E-2}}]_0$ ($[\underline{\text{E,E-2}}]_0 = 0$) gilt für $[\underline{\text{Z,E-2}}]_t$ bzw. $[\underline{\text{E,E-2}}]_t$:

$$\begin{aligned}
 [\underline{\text{Z,E-2}}]_t &= [\underline{\text{Z,E-2}}]_0 e^{-k_1 t} \\
 [\underline{\text{E,E-2}}]_t &= [\underline{\text{Z,E-2}}]_0 \left(1 - e^{-k_1 t}\right)
 \end{aligned}$$

Mit $[\underline{\text{Z}}]_0 = [\underline{\text{Z,E-2}}]_0 = [\underline{\text{Z,E-2}}]_t + [\underline{\text{E,E-2}}]_t$ ergibt sich für die Molenbrüche a_t und b_t zur Zeit t :

$$(2) \quad a_t = e^{-k_1 t}$$

$$(3) \quad b_t = 1 - e^{-k_1 t}$$

Andererseits sinkt die Radikalkonzentration nach dem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung, das in der integrierten Form bei dem hier vorliegenden Fall (gleiche Anfangskonzentration) die Zahl c der Mole $\underline{\text{Z}}$, die in der Zeit t abreagiert haben, in folgender

Gleichung angibt:

$$\frac{c}{[\underline{2}]_0([\underline{2}]_0 - c)} = k_2 t$$

Nachdem c Mole $\underline{2}$ aber $c/2$ Mole Dimere $\underline{3}$ ergeben, gilt für die Bildungsgeschwindigkeit der Dimeren $\underline{3}$ nach einfacher Umformung:

$$(4) \quad [\underline{3}]_t = \frac{1}{2} c = \frac{1}{2} \frac{[\underline{2}]_0^2 k_2 t}{1 + [\underline{2}]_0 k_2 t}$$

Kombination der Gleichung (1), (2) und (3) mit (4) ergibt schließlich die Bildungsgeschwindigkeit der einzelnen cis,trans-isomeren Dimeren:

$$[\underline{3cc}]_t = \frac{1}{4} e^{-2k_1 t} \cdot \frac{1}{2} \frac{[\underline{2}]_0^2 k_2 t}{1 + [\underline{2}]_0 k_2 t}$$

$$[\underline{3ct}]_t = \left[\frac{1}{2} e^{-2k_1 t} + e^{-k_1 t} (1 - e^{-k_1 t}) \right] \frac{1}{2} \frac{[\underline{2}]_0^2 k_2 t}{1 + [\underline{2}]_0 k_2 t}$$

$$[\underline{3tt}]_t = \left[\frac{1}{4} e^{-2k_1 t} + e^{-k_1 t} (1 - e^{-k_1 t}) + (1 - e^{-k_1 t})^2 \right] \frac{1}{2} \frac{[\underline{2}]_0^2 k_2 t}{1 + [\underline{2}]_0 k_2 t}$$

Der Beobachtung zugänglich ist jedoch nur die gebildete Gesamtmenge der jeweiligen Dimeren, die durch Integration der drei Gleichungen von $t = 0$ bis $t = \infty$ zu erhalten ist. In einem iterativen Verfahren könnte man den Wert von k_1 bestimmen, mit welchem die Integration die Isomerenverhältnisse ergäbe, die im Experiment gefunden wurden.

Ein methodischer Fehler bliebe aber in einem solchermaßen bestimmten Wert von k_1 enthalten, weil man keine genaue Angabe der Radikalkonzentration zur Zeit $t = 0$ machen kann.

Das Allylradikal $\underline{Z,E-2}$ entsteht aus dem Allylanion $\underline{Z,E-7}$ durch Oxidation mit Nitrobenzol. Während dieser Reaktion, die höchstens mit diffusionskontrollierter Geschwindigkeit stattfinden kann, laufen natürlich die Isomerisierung $\underline{Z,E-2} \rightarrow \underline{E,E-2}$ und die Di-

merisierung gleichzeitig mit ab, so daß am Ende der Oxidation die theoretisch mögliche Menge von Z,E-2, also $(\underline{Z,E-2})_0$ nicht mehr vorhanden ist, sondern ein unbekannter Teil bereits weiterreagiert hat.

Die Auswertung der Ergebnisse wurde deshalb nur mit einer näherungsweisen Integration durchgeführt und erbrachte eine untere Grenze für den k-Wert der Isomerisierung.

Der k-Wert der Dimerisierung wurde oben bereits zu $k_2 = 5 \cdot 10^8 \text{ l/mol s}$ bestimmt. Als maximal mögliche Radikalkonzentration $[\underline{2}]_0$ galt die Anionkonzentration - die Lösung wurde in Wirklichkeit beim Zugeben auf die Hälfte verdünnt! Probeweise wurde für die Isomerisierung ein Wert von $k_1 = 5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ für die Rechnung verwendet.

Es wurden dazu solche Zeitintervalle berechnet, in denen die Umlagerung $\underline{Z,E-2} \rightarrow \underline{E,E-2}$ jeweils um etwa 5 % voranschritt. Für die gleichen Zeitintervalle wurde der Umsatz der Dimerisierung berechnet. Das am Beginn des Zeitintervalls erreichte Isomerenverhältnis $\underline{Z,E-2/E,E-2}$ wurde als konstant für das ganze Zeitintervall angenommen; damit konnte die Zahl der gebildeten Mole von 3cc, 3ct und 3tt in diesem Zeitabschnitt berechnet werden. Bei einem Umsatz von 99 % der Isomerisierung wurde die Rechnung abgebrochen; für den verbleibenden Teil der Dimerisierungsreaktion wurde dieses Isomerenverhältnis in Rechnung gesetzt. Durch Summation wurde dann die Zahl der Mole 3cc, 3ct und 3tt berechnet, die sich insgesamt gebildet hatten.

Mit den genannten Annahmen und diesem Rechenverfahren ergibt sich nun eine Isomerenverteilung von 2.2 % 3cc, 10.4 % 3ct und 87.4 % 3tt. Für $k_1 = 5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ erhält man wegen der notwendigen Näherungen (Anfangskonzentration $[\underline{2}]_0$ und Integrationsmethode) zu hohe Werte für den Prozentanteil der Dimeren 3cc und 3ct. Daß die gefundene Isomerenverteilung (6 ± 4 % 3cc und 15 ± 10 % 3ct) bei der Reaktion des Allylanions Z,E-7 mit Nitrobenzol bei -67°C) immer noch mehr Dimere 3cc und 3ct aufwies als man oben errechnet hatte, läßt keinen Zweifel an dem Schluß, daß $k_1 < 5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$.

Wie kommt es beim gleichen Zahlenwert von k_1 und k_2 zu einer solchen Dimerenverteilung, die ja weitgehende Isomerisierung anzeigt? Aus $k_1 = 5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ folgt eine Halbwertszeit $\tau_{1/2} = 1.4 \cdot 10^9 \text{ s}$ für die Isomerisierung; aus $k_2 = 5 \cdot 10^8 \text{ l/mol s}$ und $[2]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$ ergibt sich als erste Halbwertszeit der Dimerisierung $\tau_{1/2} = 10 \cdot 10^9 \text{ s}$. Die Isomerisierung ist mit sieben Halbwertszeiten fast völlig abgeschlossen (99 % Umsatz), wenn gerade die Hälfte der Radikale dimerisieren konnte.

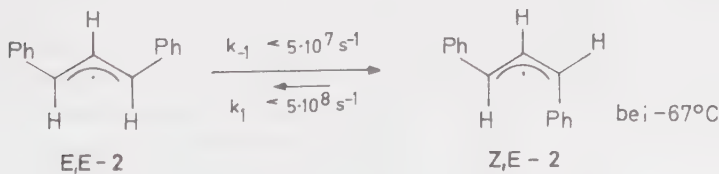
Wie bei dem 1,3-Diphenylallylanion 7 ist es auch hier möglich, aus der Gleichgewichtslage der Allylradikale 2 den k -Wert der Rückreaktion $\underline{E,E-2} \rightarrow \underline{Z,E-2}$, also k_{-1} zu bestimmen. Das Gleichgewicht hat sich bei Raumtemperatur gewiß vor der Dimerisierung eingestellt.

Aus dem Raumtemperatur-Versuch (Nitrobenzol und Allylanion 7) läßt sich für die Gleichgewichtskonstante $K = k_1/k_{-1}$ ein Wert von ~ 10 abschätzen. Die berechnete Isomerenverteilung für diesen Wert ist 0.2 % 3cc, 8.8 % 3ct und 91 % 3tt, gefunden wurden 0 % 3cc (unter der Nachweisgrenze), 10 ± 5 % 3ct und 90 ± 5 % 3tt.

Damit wurde für die k -Werte folgendes Ergebnis erhalten:

$$k_1 < 5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \qquad k_{-1} < 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$$

Für die Aktivierungsenergie der Rückreaktion bei -67°C läßt sich dann eine untere Grenze abschätzen: $\Delta G_{-67^\circ\text{C}}^\ddagger > 4.7 \text{ kcal/mol}$.



$$\Delta G_{-67^\circ\text{C}}^\ddagger > 4.7 \text{ kcal/mol}$$

c) Zur Höhe der Rotationsbarriere in Allylsystemen

Die einfache Hückelrechnung sagt für Allylkation, -radikal und -anion die gleiche Resonanzenergie voraus; die zusätzlichen Elektronen werden in ein nicht-bindendes Orbital aufgenommen. Wenn Rotationsbarriere und Resonanzenergie - wie allgemein angenommen ^{7,52c} - direkt zusammenhängen, dann zeigen die hier gefundenen Werte eine erhebliche Abweichung von dieser Vorhersage.

Das 1,3-Diphenylallylanion E,E-7 besitzt mit fast 20 kcal/mol eine deutlich höhere Rotationsbarriere als das 1,3-Diphenylallylradikal E,E-2 mit etwa 5 kcal/mol. Dieser Wert stellt eine untere Grenze dar; die obere Grenze dürfte 10 kcal/mol betragen, weil die Barrieren von weniger gut stabilisierten Allylradikalen zwischen 10 und 15 kcal/mol liegen ⁷. Der folglich verbleibende Unterschied von ~10 kcal/mol zum topologisch identischen Allylanion E,E-7 muß somit wohl dem Vorhandensein einer Ladung zugeschrieben werden.

Ist diese Beobachtung allgemeinerer Natur, bestätigt sie sich beim entsprechenden Kation? Für das 1,3-Diphenylallylkation fehlt der Wert der Rotationsbarriere. Jedoch läßt sich für das unsubstituierte Allylkation ein Wert extrapolieren, der mehr als 25 kcal/mol betragen muß, nachdem bei methylsubstituierten Allylkationen Rotationsbarrieren zwischen 20 und 24 kcal/mol gemessen wurden ^{77,84}. Diese sollten wegen des stabilisierenden Effekts von Methylgruppen unter der Barriere des unsubstituierten Kations liegen.

Für das unsubstituierte Allylanion läßt sich ein ähnlich hoher Wert abschätzen. Die Barrieren von Allyllithium (10.5 kcal/mol) ⁶⁰ und Allylkalium (>17 kcal/mol) ⁶¹ zeigen den gewaltigen Gegenion-Effekt, der im Kontakt-Ionenpaar möglich ist. Zusammen mit dem Wert des 1,3-Diphenylallylanions 7 mit etwa 20 kcal/mol, schätzt man die Barriere des unsubstituierten, "freien" Allylanions mit ≥ 25 kcal/mol sicher nicht falsch.

Das unsubstituierte Allylradikal jedoch hat eine Barriere um

15 kcal/mol ⁺⁾ ; genauere Daten sind bis heute leider nicht bekannt. Die Barrieren einfach substituierter Allylradikale liegen stets unter 15 kcal/mol, oft sogar erheblich unter 10 kcal/mol ^{7,85}.

Damit dürfte erwiesen sein, daß Ladungen die Rotationsbarriere, bzw. die Konfigurationsstabilität von Allylsystemen beträchtlich erhöhen. Beim 1,3-Diphenylallylanion 7 scheint die Ladung sogar einen höheren Betrag zu liefern als - im Vergleich - die Resonanzenergie im ungeladenen 1,3-Diphenylallylradikal 2. Berechnungen des unsubstituierten Allylsystems mit dem STO-3G-Programm, die wiederum von Dr. Wagner ausgeführt wurden, geben den gleichen Sachverhalt wieder: Allylkation mit 40.5 kcal/mol und -anion mit 55.5 kcal/mol haben beide höhere Rotationsbarrieren als das Allylradikal mit 34.5 kcal/mol (vorläufige Werte ohne Minimisierung). Die Situation im Allylsystem, bei dem die π -Elektronenzahl verschieden, die Gerüst-Topologie jedoch identisch ist, erweist sich somit als völlig analog zur Situation bei geladenen und nicht geladenen Annulenen, die kürzlich von Bieberbach ^{52c} untersucht wurde.

So ist das [9] Annulenanion konfiguratativ stabil und "aromatisch", während das [10] Annulen ein konfigurativ erheblich labiles Olefin darstellt ⁸⁷. Hückel-Regel und HMO-Betrachtung stellen also besonders dann keine geeigneten Modelle dar, wenn es gilt, Verbindungen zu beschreiben, deren π -Elektronenzahl oder Gerüst-Topologie gleich ist, wo aber eines der Systeme ungeladen ist und die anderen geladen sind.

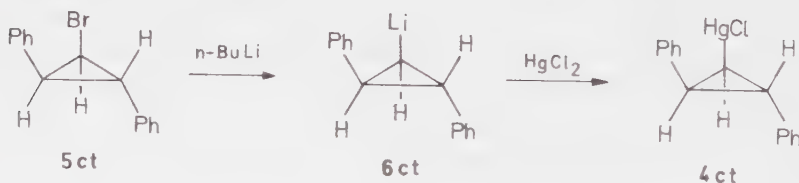
⁺⁾ Der von Krusic ⁸⁵ angegebene Wert >17 kcal/mol dürfte wegen eines Temperatur-Meßfehlers zu hoch liegen ⁸⁶.

VII. Zur Ringöffnung des Cyclopropylradikals

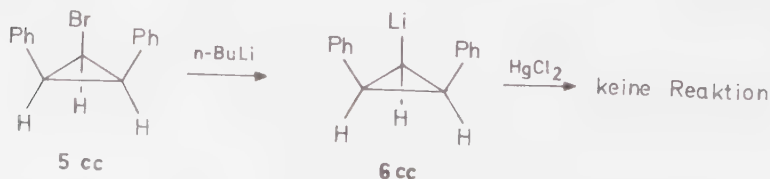
Nachdem die Umsetzung der 2,3-Diphenylcyclopropylbromide 5ct und 5cc mit Lithium, bzw. mit Lithiumnaphthalid keine Aussagen zur Stereochemie der Cyclopropylradikal-Ringöffnung zuließen, sollte nun die zweite der eingangs erwähnten Möglichkeiten näher untersucht werden, die reduktive Demercurierung von Cyclopropylquecksilberchloriden mit komplexen Hydriden.

A) Synthese der Ausgangsverbindungen

cis,trans-2,3-Diphenylcyclopropylquecksilberchlorid (4ct) ließ sich in Ausbeuten zwischen 80 und 90 % durch Umsetzung von 1-Brom-cis,trans-2,3-diphenylcyclopropan 5ct zunächst mit *n*-Butyllithium und dann mit überschüssigem Quecksilber-II-chlorid darstellen.



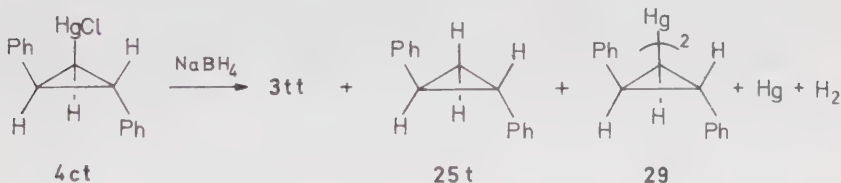
Entsprechend der bekannten Tatsache, daß beide Umsetzungen unter Retention⁸⁸ verlaufen, zeigte das NMR-Spektrum von 4ct ein typisches ABX-System der Cyclopropanprotonen. Die Darstellung der cis,cis-Verbindung 4cc gelang jedoch nicht.



Dieses unverständliche und enttäuschende Resultat kam allerdings angesichts der extremen Schwierigkeiten bei der Darstellung der Ausgangsverbindungen 5cc nicht mehr völlig überraschend.

B) Umsetzung von *cis,trans*-2,3-Diphenylcyclopropylquecksilberchlorid (4ct) mit Natriumborhydrid

Versetzte man eine Lösung von 4ct in Dimethylformamid oder THF mit einer Suspension von Natriumborhydrid im gleichen Solvens, trat augenblickliche Schwarzfärbung ein, die durch ausgefallenes Quecksilber verursacht wurde.



Das Tetraphenylhexadien 3tt, das nur in Ausbeuten unter 1 % entstand, wurde wiederum durch Vergleich mit den NMR-Spektren und Schmelzpunkten der authentischen Substanzen (Diastereomerenmisch) identifiziert. Das trans-1,2-Diphenylcyclopropan 25t wurde NMR-spektroskopisch und durch gaschromatographischen Vergleich mit der unabhängig synthetisierten Substanz identifiziert. Entstandener Wasserstoff wurde durch die Knallgasprobe nachgewiesen.

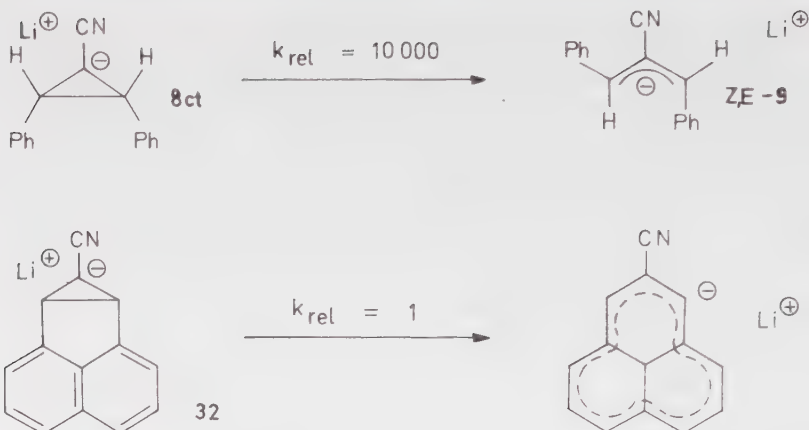
Bei säulenchromatographischer Auftrennung des Reaktionsgemisches ließ sich eine weitere Substanz isolieren, die beim Erhitzen auf 200°C Quecksilber abschied und quantitativ in das Tetraphenylhexadien 3tt überging. Eine versuchsweise Identifizierung dieser Verbindung als Bis-(*cis,trans*-2,3-diphenylcyclopropyl)-quecksilber(29) konnte durch das NMR-Spektrum einer mehrfach aus Pentan/Ether (1:1) umkristallisierten Probe gestützt werden. Der Strukturbeweis gelang durch unabhängige Synthese aus dem Bromid 5ct, n-Butyllithium und einem Unterschuß an Quecksilber-II-chlorid in THF (29 % Ausbeute). Vom Auftreten solcher Symmetrisierungsprodukte bei der Reduktion von R-Hg-Cl mit Natriumborhydrid wurde in der Literatur schon berichtet⁸⁹. -Die Gesamtausbeute lag zwischen 77 und 86 %.

C) Zur Stereochemie der Ringöffnung des Cyclopropylradikals 1ct

Die Hauptprodukte der Reaktion von 4ct mit Natriumborhydrid waren zu etwa 60 % das Cyclopropan 25t und zu 40 % das Symmetrisierungsprodukt 29. Nachdem bei Raumtemperatur und bei -40°C lediglich weniger als 1 % des im Zusammenhang mit der Ringöffnung interessierenden Dimeren 3tt entstanden waren, wurde versucht, die Geschwindigkeit der H-Übertragung auf das Cyclopropylradikal 1ct zu verlangsamen, indem Natriumbordeuterid verwendet wurde (vgl. dazu Quirk ¹²C). Da die D-Übertragung langsamer als die H-Übertragung ist, wurde dem Cyclopropylradikal 1ct auf diese Weise eine größere Lebensdauer und damit eine größere Chance zur Ringöffnung eingeräumt.

Das aus der Reaktion bei -40°C isolierte Dimere erwies sich als isomerenfreies 3tt. Es war in einer immer noch minimalen Ausbeute von ~ 1 % entstanden. Angesichts der in Kapitel VI untersuchten Isomerisierungsgeschwindigkeit des Allylradikals Z,E-2 lag nun die Vermutung nahe, daß -40°C als Reaktionstemperatur noch zu hoch war, um andere Dimere als 3tt zu fassen. Ein letzter Versuch, bei -70°C die Reduktion mit Natriumbordeuterid durchzuführen, zeigte aber, daß bei dieser Temperatur keine Ringöffnung mehr stattfand.

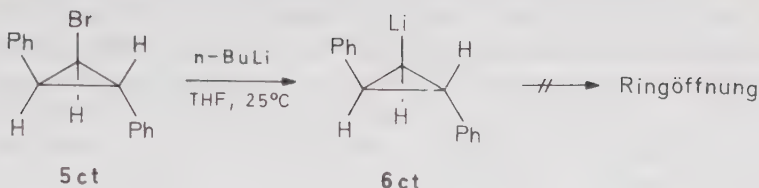
Damit erwies sich auch dieses System als nicht geeignet, um die Stereochemie der Cyclopropylradikal-Ringöffnung nachzuweisen.



Nach den vielversprechenden Ergebnissen am Cyan-substituierten 2,3-Diphenylsystem 8 erschien es lohnend, statt der Cyan-Gruppe andere Reste an C-1 einzuführen, um so vielleicht die Stereochemie der Cyclopropylanion-Ringöffnung direkt nachzuweisen.

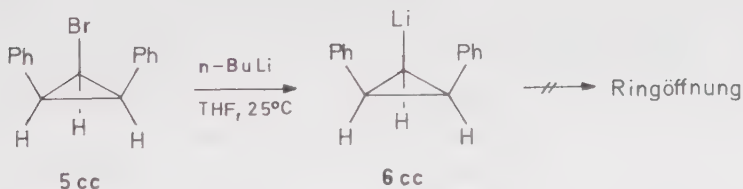
A) Untersuchung von 1-Lithio-2,3-diphenylcyclopropan (6ct-Li) und (6cc-Li)

Die Cyan-Gruppe im Cyclopropylanion 8 erscheint aus zwei Gründen nicht der ideale Substituent für die Untersuchung der Ringöffnung zu sein: Zum einen dürfte die Cyan-Gruppe als stark elektronenziehender Substituent die Elektronendichte an C-1 kräftig vermindern, zum anderen setzt sie wegen ihrer Raumerfüllung vermutlich die Rotationsbarriere im Allylanion 9 herab, verglichen mit sterisch anspruchsloseren Substituenten. Somit sollte Wasserstoff an C-1 günstigere Voraussetzungen bieten. Das 1-Lithio-cis,trans-2,3-diphenylcyclopropan (6ct) ließ sich leicht aus der entsprechenden Bromverbindung 5ct durch Halogen-Metallaustausch mit n-Butyllithium in THF darstellen und durch Protonierung, Deuterierung, Carboxylierung und Umsetzung mit Quecksilber-II-chlorid nachweisen (siehe III. und VII.).



Ringöffnung trat aber selbst bei Raumtemperatur nicht ein, während bei höherer Temperatur das Lösungsmittel angegriffen wurde, wobei sich trans-1,2-Diphenylcyclopropan 25t bildete.

Ebensowenig zeigte die all-cis-Verbindung 6cc Ringöffnung.



Dieser zunächst überraschende Befund läßt sich nur so erklären, daß die nun ganz auf C-1 lokalisierte negative Ladung eine derart starke Wechselwirkung mit dem kleinen Gegenion Lithium eingeht, daß eine anionische Ringöffnung gar nicht mehr möglich ist.

Die Natur dieser Wechselwirkung wird von den meisten Autoren als kovalente Bindung beschrieben, wobei dann zusätzliche Aggregation, z. B. zu Tetrameren, anzunehmen ist^{13,17}. Die Aktivierungsenergie der anionischen Ringöffnung erhöht sich dann um die Dissoziationsenergie der C-Li-Bindung, ein Betrag, der auf 40 - 50 kcal/mol geschätzt wird.

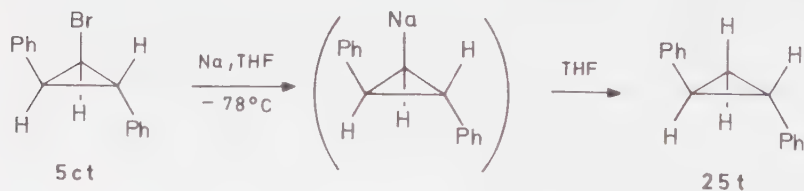
Im Gegensatz dazu wurde kürzlich aufgrund von Rechnungen von Streitwieser Jr.⁹³ die Natur dieser Wechselwirkung als völlig ionisch gekennzeichnet. Träfe dies zu, so müßte bei einer anionischen Ringöffnung die elektrostatische Anziehungskraft zwischen den beiden Ionen im Aktivierungsschritt zusätzlich überwunden werden.

Abgesehen von Rechnungen, die ganz andere Ergebnisse liefern ⁵⁰, scheinen die Streitwieserschen Rechnungen kaum der Wirklichkeit entsprechend zu sein, weil sie die besonderen physikalischen Eigenschaften von Lithiumalkylen nicht erklären können - n-Butyllithium z. B. löst sich hervorragend in Kohlenwasserstoffen und ist destillabel ¹³, hat also Eigenschaften, die mit einem ionischen Bindungsmodell unvereinbar sind.

Festzuhalten bleibt, daß bislang keine 1-H substituierte Cyclopropyl-Metallverbindung bekannt ist, welche den Ring öffnet.

Nach den oben stehenden Überlegungen könnte die Ringöffnung nur eintreten, wenn die C-Li-Bindung polarisiert bzw. heterolytisch gespalten würde. Die Lithio-Cyclopropane 6cc und 6ct wurden deshalb in verschiedenen Lösungsmitteln, die Lithium besser komplexieren als THF, hinsichtlich der Ringöffnung untersucht (TMEDA, DME und Mischungen aus THF und TMEDA sowie aus THF und HMPT); Ringöffnung trat aber auch hierbei nicht ein.

Ebensowenig führte der Ersatz von Lithium durch Natrium zum Erfolg: Bei der Umsetzung des Cyclopropylbromids 5ct mit Natrium wurde selbst bei -78°C das Lösungsmittel THF durch das intermediär entstandene Cyclopropylnatrium deprotoniert.

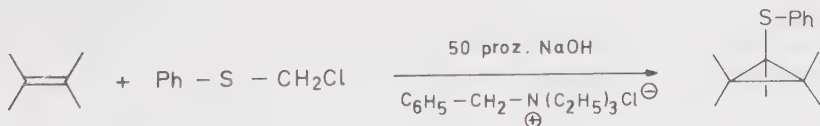


Die Untersuchung schwefelsubstituierter Cyclopropylanionen erschien nun als ein aussichtsreicher Weg zum Studium der anionischen Ringöffnung, nicht zuletzt deshalb, weil vom Thioäther über das Sulfoxid zum Sulfon die elektronischen Eigenschaften des Substituenten stark variiert werden können.

B) Reaktionen schwefelsubstituierter Cyclopropylanionen

1. Darstellung von Phenylmercapto-Cyclopropanen durch Phasen-Transfer-Katalyse

Es wurde zunächst nach einer einfachen Synthese der benötigten Phenylmercaptocyclopropane gesucht. Diese wurden bislang aus Chlormethylphenylsulfid und Olefin hergestellt, unter Verwendung von Basen wie n-Butyllithium, Kalium-tertiärbutylat⁹⁵, Ethylenoxid/Tetraethylammoniumbromid⁹⁶ oder Natriumhydrid⁹⁷. Die von Makosza⁹⁸ eingeführte Methode, konzentrierte Natronlauge als Base zu Carbindarstellung im Zweiphasensystem zu verwenden (mit Benzyltriethylammoniumchlorid als Katalysator), ließ sich auch auf die Darstellung von Phenylmercaptocyclopropanen anwenden, wie die folgende Tabelle zeigt. Dabei erwies es sich als sehr vorteilhaft, Methylenchlorid als Lösungsmittel und einen Vibromischer⁴⁴ zu verwenden.



Olefin	Ausbeute an isoliertem Produkt	Verhältnis endo/exo bzw. cis/trans
<u>trans</u> -Stilben	78	-
Styrol	70	9.0
Cyclohexen	67	1.8
<u>cis</u> -Buten-(2)	65	5.9
<u>trans</u> -Buten-(2)	79	-
Äthylvinylether	60	5.5

Tabelle 8: Ausbeuten und Isomerenverhältnisse bei der Darstellung von Phenylmercaptocyclopropanen nach der Phasen-Transfer-Methode.

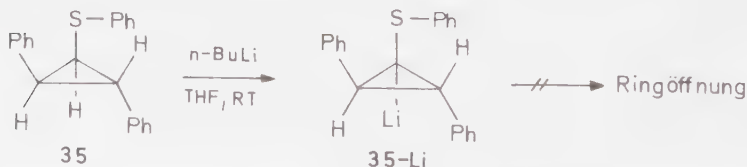
Die endo/exo- bzw. cis/trans-Verhältnisse wurden aus den Gaschromatogrammen der Phenylmercaptocyclopropane bzw. der aus diesen durch Oxidation erhaltenen Sulfone bestimmt. Die Äquilibrierung der Sulfone mit Kaliumtertiärbutylat diente dann zur Identifizierung der einzelnen exo- bzw. trans-Isomeren⁹⁵. Mit cis-Stilben, Acenaphthylen und Cyclooctatetraen wurden keine Addukte erhalten.



Die Herstellung von Phenylsulfoxy- bzw. Phenylsulfonyl-cyclopropanen aus Chlormethylphenylsulfoxid (33) bzw. Chlormethylphenylsulfon (34) und Olefin nach derselben Methode⁹⁸ gelang nicht.

2. Untersuchung von 1-Lithio-1-phenylmercapto-cis,trans-2,3-diphenylcyclopropan (35-Li)

Umsetzung von 1-Phenylmercapto-cis,trans-2,3-diphenylcyclopropan (35) mit n-Butyllithium in THF bei Raumtemperatur führte zum entsprechenden Cyclopropylanion (35-Li), wie sich nach Aufarbeiten mit D₂O durch die Isolierung des 1-Deuterio-1-phenylmercapto-cis,trans-2,3-diphenylcyclopropan in 60 % Ausbeute zeigen ließ (NMR-spektroskopisch bestimmter Deuterierungsgrad >95 %). Ringöffnung trat aber nicht ein.



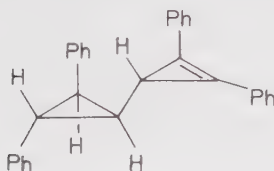
Neben dem in 60 % Ausbeute zurückgewonnenen Ausgangsprodukt 35 (nach Protonierung) ließ sich zu 30 % eine neue Verbindung isolieren. Molekulargewichtsbestimmung mit hochauflösender Massenspektroskopie ergab für die Masse des Molekülions (Basispeak) den Wert $m/e = 384.190$, was einer Summenformel von $\text{C}_{30}\text{H}_{24}$ ent-

spricht (berechnete Masse $m/e = 384.1878$).

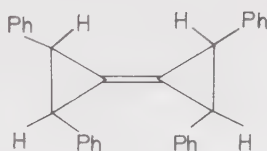
Mit einer relativen Intensität von 51 % trat bei $m/e = 191$ ein Signal auf, das dem Diphenylcyclopropenylium-Kation zuzuordnen ist; übereinstimmend damit zeigte das IR-Spektrum eine für Cyclopropene charakteristische Bande bei 1810 cm^{-1} .

Im NMR-Spektrum waren neben den stark aufgespaltenen Signalen der zwanzig aromatischen Protonen nur noch zwei Multipletts bei $\delta = 1.94\text{ ppm}$ und $\delta = 2.42\text{ ppm}$ (relative Intensität 1:3) zu sehen, also im Bereich von Cyclopropan-Protonen ⁹⁹.

Aus diesen Daten wird für den Kohlenwasserstoff die Struktur eines 3-(cis,trans-2,3-Diphenylcyclopropyl)-1,2-diphenylcyclopropens (36) vorgeschlagen.



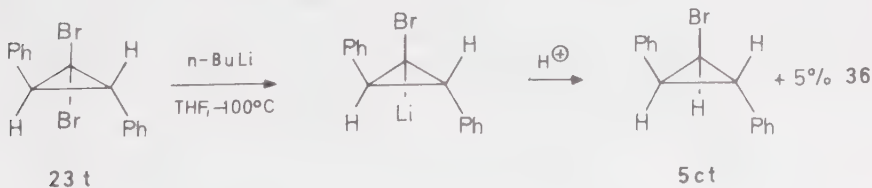
36



37

Aufarbeiten mit D_2O zeigte, daß der Kohlenwasserstoff zunächst als Dianion vorlag: Gefundene Molekülmasse $m/e = 386.204$, für $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{D}_2$ berechnete Molekülmasse $m/e = 386.200$.

Bemerkenswert ist, daß der gleiche Kohlenwasserstoff in geringer Ausbeute ($\sim 5\%$) bei folgender Umsetzung isoliert wurde:



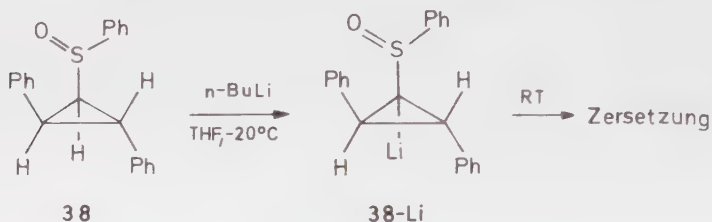
23 t

5 ct

Es liegt somit nahe zu spekulieren, daß bei beiden Reaktionen primär α -Eliminierung zum Cyclopropylcarben eintritt. Das Cyclopropylcarben dimerisiert dann zum Kohlenwasserstoff 37, der im basischen Milieu zu 36 isomerisiert.

3. Untersuchung von 1-Lithio-1-phenylsulfoxyl-*cis,trans*-2,3-diphenylcyclopropan (38-Li)

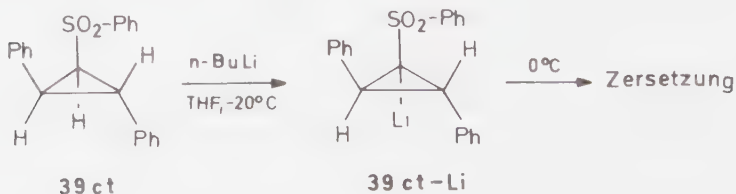
1-Phenylsulfoxy-*cis,trans*-2,3-diphenylcyclopropan (**38**) wurde unterhalb -20°C durch *n*-Butyllithium in THF quantitativ in das entsprechende Anion **38-Li** überführt, das bei dieser Temperatur stabil und durch Deuterierung nachweisbar war.



Erwärmen auf Raumtemperatur führte zum Auftreten einer tiefroten Lösung, deren Farbe beim Protonieren schlagartig verschwand. Jedoch ergab die Aufarbeitung keine isolierbaren niedermolekularen Bestandteile. Eine mögliche Deutung dieses Befundes (siehe unten) bietet die thermische Ringöffnung zum Allylanion, das dann zu undefinierten Zersetzungsprodukten weiterreagierte.

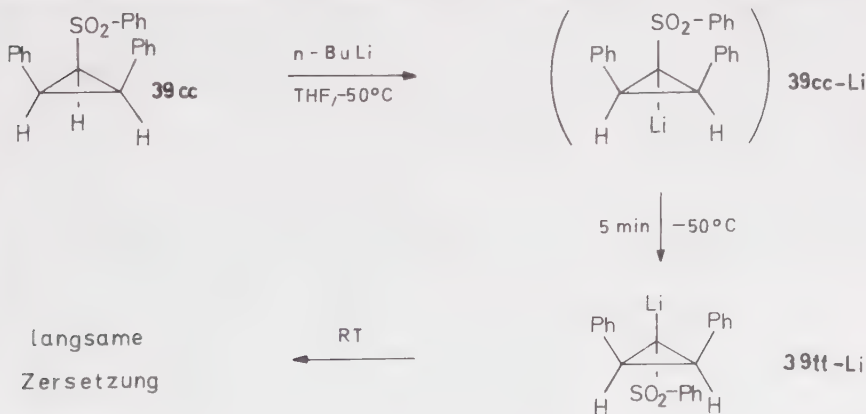
4. Untersuchung von 1-Lithio-1-phenylsulfonyl-2,3-diphenylcyclopropan **39ct-Li** und **39cc-Li**

1-Phenylsulfonyl-*cis,trans*-2,3-diphenylcyclopropan (**39ct**) ließ sich unterhalb -20°C durch starke Basen (Methyllithium in Äther, *n*-Butyllithium in THF oder Lithiumdiisopropylamid in THF) in das entsprechende Anion **39ct-Li** überführen, das durch Deuterierung und Methylierung nachgewiesen wurde.



Erwärmte man das cis,trans-Anion 39ct-Li auf 0°C , trat eine intensive, dunkelrote Farbe auf, die beim Protonieren schlagartig verschwand; ähnlich wie beim Sulfoxid-Anion 38-Li konnten bereits nach 5 min bei 0°C keine niedermolekularen Anteile mehr isoliert werden. Ein breites, unstrukturiertes NMR-Signal im Bereich aromatischer Protonen deutete auf Polymerenbildung; bei kürzeren Reaktionszeiten war daneben lediglich Ausgangsprodukt 39ct beobachtbar.

1-Phenylsulfonyl- cis,cis-2,3-diphenylcyclopropan (39cc) führte schon bei -50°C mit n-Butyllithium in THF zum isomeren trans, trans-konfigurierten Anion 39tt-Li, das durch Protonierung und Deuterierung nachgewiesen wurde. Die geringe Inversionsbarriere aus den experimentellen Daten (5 min bei -50°C , 100 % Umsatz) zu $\Delta G^{\ddagger} \leq 15$ kcal/mol abschätzbar - ist mit der ungünstigen sterischen Wechselwirkung der drei cis-ständigen Gruppen zu verstehen. Zum Vergleich: Das 1-Lithio-1-phenylsulfonyl-2,2-dimethylcyclopropan topomerisiert in DMSO/THF (1:1) mit $\Delta G^{\ddagger} = 18.0$ kcal/mol ¹⁰⁰.



Erwärmte man das trans,trans-Anion 39tt-Li, erhielt man ebenfalls eine tiefrote Lösung, allerdings erst bei Raumtemperatur; nach 30 min war hier noch etwa die Hälfte des Cyclopropylanions 39tt-Li vorhanden.

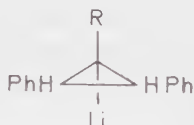
Bis auf diesen Unterschied in den Zersetzungsgeschwindigkeiten verhielten sich die Sulfonyl-Anionen 39ct-Li und 39tt-Li gleich. Die roten Lösungen entfärbten sich nach einigen Stunden bei Raum-

temperatur und wurden hellbraun. Sorgfältige Suche nach Benzolsulfinsäure als einem möglichen Zersetzungsprodukt blieb erfolglos. Ebenso erfolglos blieb der Versuch, das vermutete Anion durch Cycloaddition mit Acenaphthylen abzufangen.

C) Schlußfolgerungen

1. Ringöffnungstendenz

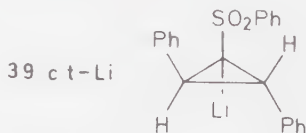
Beim 1-Lithio-2,3-diphenylcyclopropan übt ein Rest R in Position 1 folgenden Einfluß auf die Ringöffnungstendenz aus:



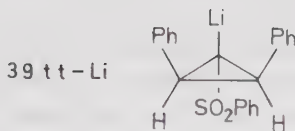
Bei $R = H$, $S-C_6H_5$ und NC ¹⁰¹ läßt sich keine Ringöffnung beobachten.

Bei $R = CN^{92}, CO_2^- Li^+^{102}$ erfolgt Ringöffnung zu definierten Produkten.

Bei $R = SO-C_6H_5$, $SO_2-C_6H_5$ und CO_2-CH_3 ¹⁰² verschwindet das Ausgangsprodukt, ohne daß definierte Produkte erhalten werden. Zumindest beim Phenylsulfonyl-Anion 39-Li gibt es aber ein Argument dafür, daß erst die Cyclopropylanion-Ringöffnung stattfindet, an die sich dann die Zersetzung anschließt. Dieses Argument ist der auffällige Geschwindigkeitsunterschied der Zersetzungsreaktion von 39ct-Li und 39tt-Li. Nimmt man als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt anionische Ringöffnung an, so lassen sich folgende $G^\ddagger$ -Werte für diesen Schritt abschätzen:



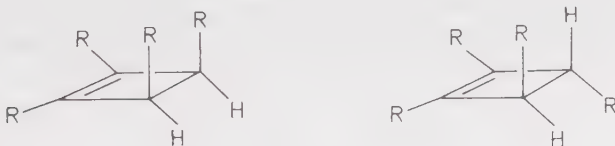
$$\Delta G_{c,t}^\ddagger \approx 19 \text{ kcal/mol, bei } 0^\circ\text{C}$$



$$\Delta G_{t,t}^{\ddagger} \approx 22 \text{ kcal/mol, bei } 25^{\circ}\text{C}$$

Bei den entsprechenden Cyan-Anionen 8 sind die $\Delta H^{\ddagger}$ -Werte bekannt: $\Delta H_{c,t}^{\ddagger} = 18.0 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta H_{t,t}^{\ddagger} = 20.2 \text{ kcal/mol}$ ^{92b}.

Andere vergleichbare Systeme findet man bei der Cyclobuten-Butadien-Valenzisomerisierung:



Bei $R = C_6H_5$ beträgt der Unterschied der Aktivierungsenergien der Ringöffnung $E_A(\text{cis}) - E_A(\text{trans}) = 4 \text{ kcal/mol}$ ¹⁰³, bei $R = CH_3$ $E_A(\text{cis}) - E_A(\text{trans}) = 3.8 \text{ kcal/mol}$ ¹⁰⁴.

In allen Fällen öffnet also die cis-Verbindung langsamer, so daß der vorsichtige Schluß auf einen, diesen Reaktionen gemeinsamen Mechanismus möglich scheint: die konrotatorische Ringöffnung.

2. Einfluß von Substituenten in Position 2 auf die Existenzfähigkeit von 1,3-Diphenylallylanionen

Stabile 1,3-Diphenylallylanionen existieren mit $R = \text{Wasserstoff}$ ⁵³, Alkyl ⁶³, Phenyl ^{71,105}, Cyan ⁹² und Carboxylat ¹⁰² in Position 2. Dagegen scheint an dieser Position $R = \text{Phenylsulfoxy}$, Phenylsul-

fonyl und Carbomethoxy¹⁰² das Allylanion instabil zu machen. (Obwohl angeblich UV-spektroskopisch charakterisiert, wurde das 2-Carbomethoxy-1,3-diphenylallylanion nie eindeutig nachgewiesen).

Der Grund für die Instabilität der genannten drei Allylanionen ist nicht ohne weiteres zu erkennen. Für das 2-Phenylsulfonyl-1,3-diphenylallylanion sei eine mögliche Erklärung kurz dargestellt: Der Phenylsulfonylrest ist außerordentlich sperrig und verhindert die koplanare Anordnung des Allylsystems. Die Struktur ähnelt dann einem Vinylsulfon, das α -ständig ein Benzylanion trägt. Diese Kombination von Michaelssystem und Nucleophil macht die Polyaddition leicht möglich.



Ein verwandtes Argument läßt sich für das Carbomethoxy-Allylanion anführen: Die Ester-Gruppe wird leicht von Carbanionen angegriffen, was im vorliegenden Fall folgendes Polymeres ergäbe:



3. Ausblick

Wenn es nicht gelingt, andere Substituenten R an C-1 des Cyclopropylanions einzuführen, die sowohl Ringöffnung ermöglichen als auch stabile Allylanionen ergeben, dann bleibt das von Boche und Martens¹⁵ untersuchte Cyan-Anion-System 8/9 das einzige Beispiel, mit dem man dem Problem der Stereochemie der Cyclopropylanion-Ringöffnung nahekam. Die Lösung des Problems war verhindert worden, weil das Cyclopropylanion 8 langsamer öffnete als das Allylanion 9 rotierte. Auch das schnelle Abfangen der Allylanionen durch Cycloaddition brachte ein unzu-

längliches Ergebnis, weil nur eines der isomeren Allylanionen cycloaddierte ^{92b}.

Eine letzte Möglichkeit, das Problem zu lösen, wäre die Einführung geeigneter Substituenten in die Phenylreste. Vielleicht gelingt es dadurch, die Reaktivität der Allylanionen bei der Cycloaddition so zu erhöhen, daß von beiden isomeren Allylanionen vor ihrer Äquilibrierung Cycloaddukte erhalten werden können.

IX. Experimenteller Teil

A) Allgemeines

1. Physikalische Meßgeräte

¹H-NMR-Spektrometer EM 360, A-60 und XL-100 der Firma Varian Associates, soweit nicht anders vermerkt. Alle Signale sind in δ -Werten angegeben, bezogen auf $\delta = 0$ für Tetramethylsilan. Die Angaben zur Aufspaltung der NMR-Signale bedeuten: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett, mc = bei ... zentriertes Multiplett. Bei Hoch- und Tieftemperaturmessungen wurde die Variable-Temperature-Control-Einheit der Firma Varian verwendet und zur Temperaturbestimmung die Differenz der chemischen Verschiebungen der Glykol- bzw. Methanolbanden herangezogen.

IR-Spektrometer Modell 125 der Firma Perkin-Elmer und Modell IR III der Firma Leitz.

Selbstregistrierendes UV-Spektrometer RPQ 20C der Firma Zeiss.

Lichtelektrisches Präzisionspolarimeter 0.005⁰ (LEP) der Firma Zeiss.

ESR-Spektrometer E-3 der Firma Varian Associates.

Massenspektrometer AEI MS 902 der Firma Ass. Electrical Industries.

Gaschromatograph F 20 H der Firma Perkin-Elmer für analytische Bestimmungen und APG 402 der Firma Hupe & Busch, Karlsruhe, für präparative Trennungen. In den jeweiligen Abschnitten finden sich die genaueren Angaben der Versuchsbedingungen.

2. Analysen, Schmelz- und Siedepunkte

Die C, H und S-Analysen wurden von Herrn H. Schulz, Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt, die C, H-Analysen der quecksilberhaltigen Präparate von Frau Ilse Beetz, Mikroanalytisches Laboratorium, 8640 Kronach. Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

3. Reinigung der Lösungsmittel und des Schutzgases - Arbeitstechnik bei metallorganischen Umsetzungen

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach Vorschriften von Bunge ¹⁰⁶ und Weissberger ¹⁰⁷. Tetrahydrofuran (THF) und Dimethoxyethan (DME) wurden nach Vorreinigung an neutralem Aluminiumoxid mit Natrium und Anthracen bis zur Blaufärbung gerührt und im Hochvakuum (0.001 mm) in das Reaktionsgefäß umkondensiert. Diethylether (Et_2O) wurde von Lithiumaluminiumhydrid abdestilliert. Hexamethylphosphorsäuretrisamid (HMPT) wurde mit etwas Natrium versetzt (Blaufärbung) und bei 0.001 mm Druck unter Rückfluß gekocht. Nach fraktionierter Destillation wurde auf Abwesenheit von Chlorid geprüft und das Destillat unter Stickstoff aufbewahrt. Jeweils vor Verwendung wurde HMPT wieder mit Natrium bis zur Blaufärbung gerührt und dann bei 0.001 mm direkt in das Reaktionsgefäß destilliert.

Nachgereinigter Stickstoff der Firma Linde wurde mit folgender Apparatur weiter gereinigt: BTS-Katalysator der BASF, 200°C , Silicagel, Calciumoxid und Phosphorpentoxid. Nach Evakuieren konnte die Anlage auch für Argon verwendet werden. Die für metallorganische Arbeiten benutzten Glasgeräte wurden im Hochvakuum mit der leuchtenden Bunsenbrenner-Flamme ausgeheizt, mit Stickstoff gefüllt und weitere zwei Male auf diese Weise getrocknet und von Luftresten befreit. Umfüllen von metallorganischen Reagentien erfolgte entweder durch Umgießen über geeignete Übergangsstücke oder mit Hilfe von Hamilton-Gas-Tight-Spritzen, die zunächst mit der betreffenden Lösung gespült wurden.

4. Bereitung der Basen und der Radikalanionlösungen

Methylolithium wurde nach Gilman ¹⁰⁸ aus Methyljodid und Lithium hergestellt. Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Doppeltritation mit 1,2-Dibromäthan. Lithiumdiisopropylamid und Lithium-N-isopropyl-N-cyclohexylamid ⁵⁴ wurde durch Zusammengeben äquimolarer Mengen von n-Butyllithium in Hexan (Merck) und des jeweiligenamins gebildet. Bei 0.001 mm wurden die Kohlenwasserstoffe abgezogen. Anschließend wurde mit einer Spritze das gewünschte Lösungsmittel durch die Bohrung eines Hahns, dessen Ansatz oben mit einer vakuumdichten Gummimembran verschlossen war, zugegeben. Erst dann wurde mit N_2 Druckausgleich hergestellt.

Die Darstellung der Radikalanion-Lösungen wurden analog zu folgendem Beispiel durchgeführt: 5.13 g (40.0 mmol) Naphthalin wurden in 20 ml THF gelöst und mit 139 mg (20.0 mmol) Lithium (Alpha Inorganics) versetzt. Das Lithium wurde unter Hexan weitgehend von Krusten befreit, gewogen, in Stücke von ungefähr 1 mm Kantenlänge geschnitten und direkt in das Reaktionsgefäß gegeben. Nach Rühren über Nacht wurde der Gehalt an Radikalanion durch Säure-Base-Titration kontrolliert. Lösungen, die älter als ein Tag waren, wurden nicht mehr verwendet ¹¹⁰. Wenn möglich, wurden Glas-Rührstäbchen verwendet.

5. Dickschichtchromatographie

Die Herstellung der Platten und die chromatographischen Operationen wurden nach den im Münchner Institut üblichen Methoden durchgeführt ¹¹¹. Präparative Dickschichtchromatographie an Kieselgel (Merck, PF 254 + 366) = PSC.

B) Herstellung der Cyclopropylhalogenide

1. Optisch aktive 1-Halogen-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropane 10, 11, 12

Die Halogenide 10 und 11 wurden nach Vorschriften von Walborsky ^{112,24b} in einer jeweils achtstufigen Synthese gewonnen.

Die Drehwerte der im folgenden aufgeführten optisch aktiven Substanzen sind durch Gleichung (5) definiert.

$$(5) \quad (\alpha)_D = \frac{100 \cdot (\text{beobachteter Drehwinkel})}{l \text{ (dm)} \cdot c \text{ (g/100 ml)}}$$

Konzentrationsgaben, wie z. B. $c = 1.927 \text{ g/100 ml}$ werden im weiteren abgekürzt als $c = 1.927$ wiedergegeben.

Mit dem Gerät LEP sind Drehwertmessungen nur bei 365, 405, 436, 546 und 578 nm möglich; der Hersteller des Geräts gibt eine Formel zur Extrapolation auf den Drehwert der Natrium-D-Linie an ¹¹⁵:

$$\alpha_D = \frac{\alpha' \cdot \alpha_{546}}{\alpha' + 1.32727} \quad \text{mit } \alpha' = \frac{\alpha_{578}}{\alpha_{546} - \alpha_{578}}$$

Abweichungen von Literaturdaten sind aufgrund dieser Näherung möglich.

Der relative Fehler der spezifischen Drehung beträgt bei der Messung bei einer Wellenlänge und den folgenden Durchschnittswerten: $\alpha = 1.000^\circ$, Einwaage = 100.0 mg und Volumen des Meßkolbens = 10 ml etwa 0.8 %, bei einem Drehwert von $\alpha = 0.015^\circ$ etwa 30 %.

a) Racematspaltung von 1-Brom-2,2-diphenylcyclopropancarbonsäure (51)

Die Racematspaltung von 51 sei detailliert beschrieben, nachdem Walborsky ¹¹³ keine näheren Angaben zur Durchführung machte.

111.5 g (0.352 mol) 51 in 0.5 l Aceton wurden zu einer siedenden Lösung von 138.8 g (0.352 mol) Brucin (Merck, zur Racematspaltung) in 1.5 l Aceton gegeben. Ein sich beim Abkühlen rasch bildender Niederschlag von 137.9 g (55 %) des Salzes aus Brucin und 51 wurde in einer Soxhlet-Apparatur aus 1.0 l Aceton umkristallisiert. 107.6 g (43 % bezogen auf die Gesamtmenge) eines Salzes aus Brucin und 51 mit $(\alpha)_D^{25} = 32.9^\circ$ ($c = 3.026$ in CHCl_3) wurden isoliert, in 200 ml Aceton aufgeschlämmt und durch Zugabe von 60 ml konz. Salzsäure gelöst. Nach 1 h Rühren wurde die Lösung langsam in 3 l Wasser eingegossen. Der ausfallende Niederschlag wurde abgesaugt und über P_2O_5 getrocknet. Es wurden 46.9 g (0.148 mol, 42 %) 51 vom Schmp. $190 - 191^\circ\text{C}$ (Lit. ¹¹³: $185 - 188^\circ\text{C}$, Lit. ¹¹⁴: $190 - 191^\circ\text{C}$) und $(\alpha)_D^{25} = 116.5^\circ$ ($c = 2.591$ in CHCl_3), (Lit. ¹¹³: $(\alpha)_D^{23} = 112.2 \pm 2.5^\circ$, $c = 1.061$ in CHCl_3) erhalten.

Die vereinigten Mutterlaugen wurden wie oben beschrieben zurückgespalten. 48.4 g (0.152 mol) 51 wurden in 0.3 l Aceton gelöst und zu einer siedenden Lösung von 49.2 g (0.152 mol) Chinin (Merck, zur Racematspaltung) gegeben. In der Kälte ausfallendes Salz (36.3 g, 37 %) aus 51 und Chinin mit $(\alpha)_D^{25} = -143.0^\circ$ ($c = 3.110$ in $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$, 9:1) ergab nach Rückspaltung 17.2 g (36 %) 51 mit Schmp. $189 - 191^\circ\text{C}$ (Lit. ¹¹³: $185 - 186^\circ\text{C}$) und $(\alpha)_D^{25} = -115.5^\circ$ ($c = 2.466$ in CHCl_3), (Lit. ¹¹³: $(\alpha)_D^{22} = -109 \pm 2.5^\circ$, $c = 1.104$ in CHCl_3). Aus der

Mutterlauge wurden weitere 13.6 g (28 %) 51 mit Schmp. 186 - 188°C und $(\alpha)_D^{25} = -107.0^\circ$ ($c = 3.031$ in CHCl_3) isoliert.

Aus den salzsauren Mutterlaugen ließen sich Brucin und Chinin in 81 % und 64 % Ausb. zurückgewinnen, indem man mit konz. Ammoniak alkalisch machte und mit Chloroform extrahierte.

b) (+)-(S)-1-Chlor-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (10)

Aus 1-Chlor-2,2-diphenylcyclopropan-carbonsäure (Racematspaltung nach obiger Vorschrift) mit $(\alpha)_D^{25} = 76.6^\circ$ ($c = 2.503$ in CHCl_3), (Lit. ¹¹²: $(\alpha)_D^{23} = -77.6 \pm 2.1^\circ$, $c = 1.074$ in CHCl_3) wurde nach Lit. ¹¹² 10 in Form farbloser, kurzer Nadeln mit Schmp. 66.5 - 67°C aus Methanol (Lit. ¹¹²: 66.5 - 67.5°C) und $(\alpha)_D^{23} = 64.2^\circ$ ($c = 2.900$ in CHCl_3), (Lit. ¹¹²: $(\alpha)_D^{26.5} = -64.1 \pm 1.5^\circ$, $c = 1.576$ in CHCl_3) erhalten.

c) (+)-(S)-1-Brom-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (11)

Aus 51 mit $(\alpha)_D^{25} = 116.5^\circ$ wurde 11 in Form feiner, farbloser Nadeln nach Lit. ¹¹³ hergestellt. Schmp. 81 - 82°C (aus Methanol) (Lit. ¹¹³: 81 - 82°C), $(\alpha)_D^{25} = 111.0^\circ$ ($c = 3.035$ in CHCl_3), (Lit. ¹¹² gibt $(\alpha)_D^{25.5} = 111.6 \pm 0.9^\circ$ als höchsten erreichten Drehwert an).

d) (-)-(R)-11

Aus 51 mit $(\alpha)_D^{25} = -115.5^\circ$ entstand 11 in Form farbloser, feiner Nadeln mit Schmp. 81 - 82°C aus Methanol und $(\alpha)_D^{25} = -109.3^\circ$ ($c = 3.007$ in CHCl_3).

Aus 51 mit $(\alpha)_D^{25} = -109.2^\circ$ ($c = 2.749$ in CHCl_3), einem Gemisch aus verschiedenen Ansätzen, erhielt man 11 mit Schmp. 81 - 82°C aus Methanol und $(\alpha)_D^{25} = -106.0^\circ$ ($c = 3.050$ in CHCl_3).

e) (-)-(R)-1-Jod-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (12)

12 wurde nach Lit. ¹¹³ in 49 % Ausb. (Lit.: 41 %) aus 11 (mit $(\alpha)_D^{25} = -106.0^\circ$) dargestellt und kristallisierte aus Methanol in Form gelblicher, derber Quader. Rohschmp. 109 - 114°C, Rein-Schmp. 115 - 117°C (Lit. ¹¹³: 117 - 119°C) und

$(\alpha)_D^{24} = -161.7^\circ$ ($c = 1.791$ in CHCl_3), (Lit. ¹¹³: $(\alpha)_D^{25} = -171.6 \pm 2.2^\circ$, $c = 1.075$).

2. 1-Brom-2-phenylcyclopropan (18)

cis-Gemisch 18

27.6 g (100 mmol) 1,1-Dibrom-2-phenylcyclopropan (52) (nach Dehmlow ⁴³ dargestellt) wurden mit 65 g (1.0 mol) Zink in 200 ml Eisessig 16 Stunden bei 60°C intensiv gerührt ¹¹⁶. Nach Aufnehmen in 200 ml Ether, gründlichem Auswaschen mit Wasser und Trocknen mit Magnesiumsulfat ergab fraktionierte Destillation 11.8 g (59.9 mmol, 60 %) 18 als farblose Flüssigkeit mit Sdp. $80 - 86^\circ\text{C}/9 \text{ mm}$ (Lit. ³²: $46 - 52^\circ\text{C}/0.3 \text{ mm}$), die aufgrund des ^1H -NMR-Spektrums vorwiegend (s. u.) aus dem cis-Isomeren bestand (Vergleich mit den Daten aus Lit. ³²).

(DS61cis) 6.327 mg Substanz, 12.792 mg CO_2 , 2.610 mg H_2O

$\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}$ (197.1) Ber. C 54.85 H 4.60

Gef. C 55.18 H 4.62

trans-Gemisch 18

4.14 g (15.0 mmol) 52 wurden in einer Mischung aus 50 ml THF und 20 ml Ether gelöst und bei -100°C mit 10.0 ml einer 1.5 molaren n-Butyllithium-Lösung in Hexan (Merck) so versetzt, daß die Lösung über die (gekühlte) Kolbenwand floß, was eine gewisse Kühlung ermöglichte. Nach 10 min wurde die entstandene, dunkelbraune Lösung mit Ethanol protoniert ⁴⁶. Aufnehmen in Ether, Waschen mit Wasser und Trocknen mit Magnesiumsulfat ergab nach fraktionierter Destillation 2.31 g (11.7 mmol, 78 %) 18 als farblose Flüssigkeit bei 62°C (Badtemperatur)/ 0.001 mm , die hauptsächlich (s. u.) das trans-Isomere enthielt (^1H -NMR, Lit. ³²).

(DS62trans) 6.192 mg Substanz, 12.530 mg CO_2 , 2.500 mg H_2O

C_9H_9Br (197.1) Ber. C 54.85 H 4.60
Gef. C 55.22 H 4.52

Beim Versuch einer Trennung der Isomerengemische am präparativen Gaschromatographen trat weitgehende Zersetzung unter Bromwasserstoffentwicklung ein; maximal 5 % der Substanz wurden zurückgewonnen, eine wesentliche Anreicherung eines Isomeren wurde nicht beobachtet (s. u.). Bedingungen: 2 m Stahlsäule, Apiezon L oder Silicon SE 30 jeweils bei $140^{\circ}C$, Einspritzblock $160^{\circ}C$, 0.9 l N_2 /min, Kühlung der Fallen mit flüss. Stickstoff.

Die Bestimmung der Isomerenverhältnisse erfolgte am F 20 H (2 m Stahlsäule, Dinonylphthalat bei $150^{\circ}C$, Einspritzblock und Detektor $200^{\circ}C$, 28 ml H_2 /min.), Retentionszeit des trans-Isomeren 7.6 min, des cis-Isomeren 9.3 min.

Die Isomerenverhältnisse 72.7 : 27.3 (cis-Gemisch 18) und 28.4 : 71.6 trans-Gemisch 18) von cis : trans 18 wurden durch Auswiegen der Flächen nach der Verhältnismethode ¹¹⁷ ermittelt. Sie dürften auf ± 1 % richtig sein.

3. 1-Brom-cis-2,3-dimethylcyclopropan (14)

Zu 66.2 g (0.29 mol) 1,1-Dibrom-cis-2,3-dimethylcyclopropan ¹¹⁸ wurden unter Stickstoff 87.3 g (0.30 mol) Tri-n-butylzinnhydrid ¹⁰⁹ so zugetropft, daß die Temperatur nicht über $40^{\circ}C$ stieg. Nach 16 h wurden durch Destillation 38.1 g (0.255 mol, 88 %) 14 erhalten, die zu etwa 86 % aus dem cis,cis-Isomeren bestanden (GC); Sdp. $53 - 56^{\circ}C/60\text{ mm}$ (Lit. ¹¹⁹: Sdp. $119 - 120^{\circ}C$, Ausb. 77 %).

cis,cis-Isomeres 14cc

Am APG konnte 14cc aus dem Gemisch abgetrennt werden (Retentionszeit 30 min, 4 m Stahlsäule, Apiezon L, $130^{\circ}C$, Einspritzblock und Detektor $160^{\circ}C$, 0.6 l N_2 /min, Kühlung der Fallen mit flüss. Stickstoff). 14cc wurde durch Vergleich der 1H -NMR-Daten mit Lit. ³³ identifiziert. Verunreinigungen, die durch den Gaschromatographen in die Substanz gelangten, wurden durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Woelm, neutral) und Pentan als Elutionsmittel entfernt. Isomeren-Reinheit >99.5 %.

(DS52) 4.560 mg Substanz, 6.790 mg CO₂, 2.520 mg H₂O

C₅H₉Br (149.0) Ber. C 40.30 H 6.09

Gef. C 40.64 H 6.18

trans,trans-Isomeres 14tt

14tt wurde bei der Abtrennung von 14cc stark angereichert und durch erneute Trennung am APG zu >99.5 % isomerenfrei erhalten (Retentionszeit 23 min). Identifizierung und Nachreinigung wie bei 14cc.

(DS53) 5.606 mg Substanz, 8.312 mg CO₂, 3.140 mg H₂O

C₅H₉Br (149.0) Ber. C 40.30 H 6.09

Gef. C 40.46 H 6.27

4. 1,1-Dibrom-trans-2,3-diphenylcyclopropan (23t) ⁴³

18.0 g (100 mmol) trans-Stilben (Merck) und 63.9 g (250 mmol) Bromoform (Merck) wurden in 40 ml Methylenchlorid gelöst. Nach Zugabe von 40 ml 50 proz. Natronlauge (40 g Natriumhydroxid und 40 g Wasser) wurde die Scheibe eines Vibromischers ⁴⁴ genau auf die entstandene Phasengrenze eingestellt. Als Katalysator wurden 0.68 g (3.0 mmol) Triethylbenzylammoniumchlorid ¹²⁰ verwendet. Nach 10 bis 20 min Durchmischen setzte eine schwach exotherme Reaktion (eventuell Kühlung mit einem Eisbad) ein, die nach 4 h beendet war. Nach Abtrennung der Natronlauge von der schwarz-braunen organischen Phase wurde überschüssiges Bromoform bei 40°C/0.001 mm abgezogen. Beim Versetzen des Rückstandes mit 300 ml Pentan entstand ein schwarzer, öliges Rückstand, von dem abdekantiert wurde. Kühlen der Lösung auf -30°C verstärkt den Reinigungseffekt. Nach Einrotieren und Aufnehmen in 40 ml Chloroform wurde über eine 20 cm x 2.7 cm Aluminiumoxid-Säule (Woelm, neutral) chromatographiert und so lange eluiert, bis eine dunkelbraune Zone die Säule passiert hatte. Das nach Einrotieren verbleibende hellbraune Öl wurde aus Ethanol umkristallisiert. Mit einer Ausb. von 27.8 - 30.8 g (79.0 - 87.4 mmol, 79 - 87 %); (Lit. ⁴³: 33 %) wurden analysenreine, schwach gelbe, große

Quader bildende Kristalle von 23t mit Schmp. 60 - 62°C (Lit. ⁴³: 62°C) isoliert. Erneute Umkristallisation entfernte die gelbliche Verunreinigung und erhöhte den Schmp. auf 62 - 62.5°C.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.03 (s, 2 Cyclopropan-H), 6.96 (s, 10 arom. H)

(St32) 4.996 mg Substanz, 9.390 mg CO₂, 1.530 mg H₂O

C₁₅H₁₂Br₂ (352.1) Ber. C 51.17 H 3.44

Gef. C 51.29 H 3.43

5. 1,1-Dibrom-cis-2,3-diphenylcyclopropan (23c)

cis-Stilben wurde nach Lit. ¹²¹ dargestellt. Bei einem 100 mmol Ansatz, wie unter IX. B) 4., mit cis-Stilben statt trans-Stilben, entstand bereits nach rund 50 % Umsatz (NMR) 10 - 15 % 23t neben 85 - 90 % 23c. - Zur Vermeidung einer höheren Verunreinigung mit 23t mußte somit nach 50 % Umsatz abgebrochen werden. - Nach Abtrennen der Natronlauge wurden zunächst mit Pentan (200 ml) unlösliche Anteile ausgefällt, das verbleibende schwarze Öl bei 40°C/0.001 mm von Bromoform befreit und erneut mit Pentan behandelt. Das dunkelbraune Öl wurde in 100 ml Methylenchlorid gelöst und bei 0°C mit einer wässrigen Kaliumpermanganat-Lösung (15.8 g, 100 mmol in 100 ml Wasser) und 0.45 g (2.0 mmol) Triethylbenzylammoniumchlorid als Phasentransfer-Katalysator zur Oxidation nicht umgesetzten Stilbens behandelt ¹²². Nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser (2mal), Bisulfit (4mal), Wasser (4mal) und Trocknen wurde das mittlerweile hellbraune Öl wieder mit Pentan behandelt. Rasche Chromatographie über eine 20 cm x 2.7 cm Florisil-Säule mit Pentan bildet die einzige Möglichkeit, weitere Verunreinigungen zu entfernen; alle anderen Säulenmaterialien verursachen mehr oder minder quantitative Umlagerung zu vermutlich einem, jedoch unbekannten Produkt. - Umkristallisieren des gelben Öls aus Methanol liefert, genügende Reinheit vorausgesetzt, nach ein bis zwei Wochen 2.9 g bis 3.5 g (8.3 bis 10 mmol, 8 % bis 10 %) 23c mit Schmp. 52 - 54°C, nach erneutem Umkristallisieren Schmp. 54.5 - 55°C in Form glänzender, farbloser Tafeln.

IR (KBr): 3100, 1595, 1490, 1435, 1160, 1070, 1040, 1030, 769,
750, 730, 716 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: δ = 3.33 (s, 2 Cyclopropan-H), 6.9 - 7.35 (m, 10 arom.
mat. H).

(St32c) 4.628 mg Substanz, 8.708 mg CO_2 , 1.380 mg H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ (352.1) Ber. C 51.17 H 3.44
Gef. C 51.35 H 3.34

6. 1-Brom-cis,trans-2,3-diphenylcyclopropan (5ct)

Farblose, feine Nadeln, Roh-Schmp. 76 - 80°C, Rein-Schmp.
83 - 84°C.

IR (KBr): 3100, 1600, 1490, 1445, 1275, 1238, 1022, 755, 742,
698 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: δ = 2.3 - 2.7 (H-2, H-3, AB-Teil von ABX), 3.37
(H-1, X-Teil), 6.85 und 6.93 (zwei s, 10 arom. H).

UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) = 223 (4.25), 259 (3.13), 266
(3.08), 273 (2.88).

(DS1) 4.099 mg Substanz, 9.948 mg CO_2 , 1.770 mg H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Br}$ (273.2) Ber. C 65.95 H 4.80
Gef. C 66.23 H 4.83

Variante A): 35.2 g (100 mmol) 23t wurden unter Stickstoff in
240 ml Hexan gelöst, mit 35.1 g (100 mmol) Triphenylzinnhydrid
119,123 versetzt und bei 20°C 24 h mit einer Hg-Hochdrucklampe
(Hanau TQ 150) bestrahlt. Ausgefallenes Triphenylzinnbromid, das
etwas 5ct mitgerissen hatte, wurde mit Ether in Lösung gebracht.
Zur Abtrennung gelösten Triphenylzinnbromids wurde das Reduktions-
gemisch zweimal mit 12 g (0.21 mol) Kaliumfluorid in 50 ml Wasser
3 h geschüttelt. Abgeschiedenes Triphenylzinnfluorid mit Schmp.
350 - 355°C (Lit. ¹²⁴: 357°C) ließ sich dann leicht abfiltrieren.

- Diese Methode läßt sich auch auf die Abtrennung von Triphenylzinnchlorid sowie Tri-n-butylzinnchlorid und -bromid anwenden. - Auswaschen, Trocknen und Einrotieren lieferte einen gelblichen Kristallbrei, der bei -60°C aus Ether/Pentan (2 : 1) farblose, feine Nadeln mit Roh-Schmp. $76 - 80^{\circ}\text{C}$ und Rein-Schmp. $83 - 84^{\circ}\text{C}$ ergab. Ausb. 17.9 g - 20.0 g (65.4 - 73.2 mmol, 65 bis 73 %).

Variante B): 7.04 g (20.0 mmol) 23t in 60 ml THF/10ml Ether wurden auf -100°C gekühlt, langsam mit 13.4 ml einer 1.5 mola- ren n-Butyllithiumlösung (20.1 mmol) versetzt und nach 5 min mit 4 ml Ethanol protoniert. Übliche Aufarbeitung lieferte 4.47 - 4.84 g (16.4 - 17.7 mmol, 82 - 89 %) 5ct. Daneben ließen sich bis zu 0.19 g (0.5 mmol, 5 % bezogen auf Cyclopropan) 36 (siehe Seite 94) isolieren. Anmerkung: 5ct zersetzte sich bei Raum- temperatur innerhalb von zwei Monaten zu einem Produkt, das laut NMR ein Allylbromid sein könnte. Umkristallisieren aus Methanol und Ethanol führte ebenfalls zum Verschwinden der Cyclopropan- signale im NMR bei einem Teil des Materials. Bei der Zinnhydrid- Reduktion in THF wurde neben unverändertem 23t trans-1,3-Diphenyl- propen (24t) ⁴⁸, aber kein 5ct isoliert.

7. 1-Brom-cis,cis-2,3-diphenylcyclopropan (5cc)

Kleine, glänzende Würfel, Roh-Schmp. $56 - 58^{\circ}\text{C}$, Rein-Schmp. $59.5 - 60.5^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): 3020, 3010, 1695, 1490, 1448, 1440, 1255, 1025, 940, 775, 769, 709 cm^{-1} .

¹H-NMR(CCl_4): δ = 2.63 (d, J = 8.0 Hz, H-2 und H-3), 3.72 (t, J = 8.0 Hz, H-1, Cyclopropan-H bilden AB_2 -System), 6.65 - 7.13 (breites Multiplett, 10 arom. H).

UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) = 225 (s) (3.15), 254 (1.80), 262 (1.82).

(DS20) 5.048 mg Substanz, 12.151 mg CO_2 , 2.210 mg H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Br}$ (273.2) Ber. C 65.95 H 4.80
Gef. C 65.69 H 4.90

Variante A): Durchführung wie bei 5ct; neben nicht identifizierten Produkten zu 20 - 30 % trans-1,3-Diphenylpropen 24t und 20 - 30 % 5cc (NMR). Aufarbeitung wie bei 23c und rasche Chromatographie über Aluminiumoxid (Woelm, neutral) mit Chloroform lieferte nach Umkristallisieren aus Methanol bzw. aus Ether/Pentan (1:1) analysenreines 5cc; aus einem 10 mmol Ansatz waren 0.27 - 0.33 g (1.0 - 1.2 mmol, 10 - 12 %) 5cc zu gewinnen.

Variante B): Durchführung wie bei 5ct, aber Protonierung unmittelbar nach Zugabe von n-Butyllithium, jedoch nichtreproduzierbarer Versuchsverlauf; Ausb. zwischen 0 und 15 %, gelgentlich Auftreten der Signale von 5tt (siehe Seite 28).

C) Synthese von deuteriertem 23t, 5ct, 24t

1. Dekadeutero-trans-Stilben (40t)

5.23 g (46.2 mmol) Pentadeutero-Benzylalkohol (Merck, mind. 99 % D) in 40 ml Ether wurden mit 11.9 g (100 mmol) Thionylchlorid (Merck) und 0.4 ml Pyridin in 55 ml Ether 3 h unter Rückfluß gekocht ¹²⁵. Nach Abdestillieren des Ethers und des überschüssigen Thionylchlorids über eine 20 cm Vigreux-Kolonne wurde restliches Thionylchlorid mit 1 ml Wasser zerstört; Zugabe von 50 ml Ether und einer Spatelspitze Phosphorpentoxid, Abfiltrieren und fraktionierte Destillation ergab 6.00 g (45.6 mmol, 99 %) Pentadeutero-Benzylchlorid mit Sdp. 81 - 82°C/15 mm (Lit. ¹²⁶: 179.3°C/760 mm für die nicht-deuterierte Verbindung).

Zugabe von 17.8 g (68.0 mmol) Triphenylphosphin, 80 ml Xylol und 34 h Rückflußkochen ergab 17.8 g (45.0 mmol, 99 %) des entsprechenden Phosphoniumsalzes.

17.7 g (45.0 mmol) deuteriertes Phosphoniumsalz und 4.96 g (45.0 mmol) pentadeutero-Benzaldehyd (Merck, mind. 99 % D) wurden nach Lit. ¹²¹ umgesetzt. Aufarbeitung: Zugabe von 34 ml Ethanol zur Reaktionsmischung, die zuvor von Methylenchlorid befreit worden war, erbrachte nach Kühlen auf 0°C 3.02 g (15.9 mmol, 35 %, Lit. ¹²¹: 33 %) 40t vom Schmp. 124 - 126°C als farblose, glänzende Blättchen (Lit.: 123 - 124°C, nicht deuterierte Verbindung).

Das Filtrat wurde einrotiert und mit 60 ml Pentan aufgenommen; nach Abfiltrieren und Einrotieren wurden daraus 4.02 g (21.2 mmol, 47 %) 40c mit Sdp. 82°C(Bad)/0.001 mm erhalten (Lit. ¹²¹: 47 %, Sdp. 60 - 62°C/0.01 mm).

Gesamtausb.: 7.04 g (37.1 mmol, 82 %, Lit. 80 %) (40t und 40c). 40c wurde nach Lit. ¹²⁷ zu 40t isomerisiert. 4.02 g (21.2 mmol) 40c wurden in 100 ml Cyclohexan mit 2.54 g (10.0 mmol) Jod 5 h unter Rückfluß gekocht. Entfernen des Jods mit Thiosulfat-Lösung und Behandeln wie oben ergaben 3.63 g (19.1 mmol, 90 %) 40t mit Schmp. 125 - 126°C; die Mutterlauge wurde entsprechend behandelt und brachte weitere 0.35 g (1.8 mmol, 8 %) 40t vom Schmp. 122 - 125°C (schwach gelbliche Kristalle). Gesamtausb. 40t: 7.00 g (36.8 mmol, 82 %).

IR(KBr): 2260(C-D), 964(HC=CH, out of plane) cm⁻¹.

¹H-NMR(CCl₄): δ = 7.00 (olefinische H), 7.45 (restliche Aromaten-H, ~1 % der Intensität der nicht-deuterierten Verbindung).

2. 1,1-Dibrom-trans-2,3-dekadeutero-diphenylcyclopropan (23t-d₁₀)

23t-d₁₀ wurde nach IX. B) 4. erhalten, Ausb. 6.66 g (18.4 mmol, 92 %) aus 20 mmol 40t. Schmp. 62 - 62.5°C, farblose, dicke Würfel.

IR(KBr): 2250(C-D)cm⁻¹.

¹H-NMR(CCl₄): δ = 3.03 (s, Cyclopropan H), 6.96 (restliche Aromaten-H, ~1 % der Intensität der nicht-deuterierten Verbindung).

3. 1-Brom-cis,trans-2,3-dekadeutero-diphenylcyclopropan

(5ct-d₁₀)

5ct-d₁₀ wurde nach IX. B) 6., Variante A, gewonnen, Ausb. 84 %, Schmp. 83 - 84°C.

IR(KBr): 2280 (C-D) cm⁻¹.

¹H-NMR(CCl₄): δ = 2.3 - 2.7 (H-2 und H-3), 3.37 (H-1), 6.9 (restliche Aromaten-H, ~1 % der Intensität der nicht-deutერიerten Verbindung, entsprechend 10 - 12 % der Intensität eines Cyclopropan-H).

4. 1-Brom-1-deutero-cis,trans-2,3-diphenylcyclopropan (5ct-d₁)

5ct-d₁ wurde nach IX. B) 6., Variante A mit Triphenylzinndeuterid (Reduktion von Triphenylzinnchlorid ¹²³ mit Lithiumaluminiumdeuterid (Merck), IR (Film) 1320 (breite Bande, Sn-D), keine Absorption bei 1843 cm⁻¹ (Lit. ¹²⁸: Sn-D 1323, Sn-H 1843 cm⁻¹) aus 23t hergestellt, Ausb. 79 %, Schmp. 83 - 84°C.

IR(KBr): 2260 (C-D, sehr schwach) cm⁻¹.

¹H-NMR(CCl₄): δ = 2.55, 2.68 (H-2 bzw. H-3, AB-System mit J = 7.0 Hz), 6.85, 6.93 (zwei s, 10 arom. H).

D) Darstellung weiterer Ausgangssubstanzen, Vergleichssubstanzen und Reagentien

1. Optisch aktives 1-Methyl-2,2-diphenylcyclopropan (16)

16 wurde ähnlich Lit. ¹¹⁴ dargestellt: 0.86 g (3.0 mmol) 11 (α)_D²⁵ = -106.0°, c = 3.050 in CHCl₃ (95 % optisch rein), in 15 ml THF wurden mit 2.5 ml einer 1.5 m (3.8 mmol) n-Butyllithium-Lösung (Hexan) bei 0°C versetzt. Protonieren mit Methanol nach 5 min und übliche Aufarbeitung erbrachten 0.58 g (2.8 mmol, 93 %) 16 als farbloses Öl mit Sdp. 80 - 90°C (Bad)/0.001 mm (Lit. ¹²⁹: 104.5°C/0.5 mm) und (α)₅₄₆²⁶ = 128.5°.

$c = 7.410$ in CHCl_3 , entsprechend $(\alpha)_{546}^{26} = 135.3^\circ$ bei Korrektur um die optische Reinheit des Ausgangsmaterials (95 %). Mit $(\alpha)_{546} = 150.65^\circ$ für optisch reines 16 (Lit. ²¹) errechnen sich 89.8 % Retention.

Hier und im folgenden wird die Angabe % Retention von isoliertem 16 mit Gleichung (6) bestimmt:

$$(6) \quad \% \text{ Retention} = \frac{(\alpha)_{546} \text{ der Substanz}}{150.65^\circ}$$

(Lit. ¹¹⁴: Ausb. 43 %, 60 % Retention beim Arbeiten in Benzol/Petrolether (1:1)).

IR(Film): 3100, 3050, 2960, 2890, 1600, 1495, 1448, 786, 747, 703, 696 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: $\delta = 0.93$ (d, $J = 5.8$ Hz, CH_3), 1.00 - 1.33 (m, 2 Cyclopropan-H), 1.33 - 1.87 (m, 1 Cyclopropan-H), 6.99 und 7.15 (zwei s, dazwischen zusätzliche Signale geringer Intensität, 10 arom. H).

Literaturdaten zu 16 fehlen; das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist aber aussagekräftig, weil die arom. H als interner Standard dienen.

2. Eicosahydro-dibenzo [b, k] [1,4,7,10,13,16] hexaoxacyclo-octadecin (Dicyclohexyl-18-Krone-6)

Wurde nach Lit. ^{29a} hergestellt. Beim Waschen der Dibenzo-18-Krone-6 mit Aceton, wie in der Vorschrift angegeben, entstanden erhebliche Ausbeuteverluste. Die Dibenzo-Verbindung wurde durch Vergleich der UV- und NMR-Daten mit Lit. ^{29a} und Schmp. identifiziert. Roh-Schmp. 157 - 159°C, Rein-Schmp. 162.5 - 163.5°C (Lit. ^{29a}: 162.5 - 163.5°C).

(St37) 3.538 mg Substanz, 8.637 mg CO_2 , 2.090 mg H_2O

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (360.4) Ber. C 66.65 H 6.71

Gef. C 66.62 H 6.61

Die Hydrierung zur Dicyclohexylverbindung empfiehlt sich wegen der besseren Lösungseigenschaften. Dicyclohexyl-18-Krone-6 mit Schmp. 36 - 54°C (Lit. ^{29a}: 38 - 54°C) und ¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.9 - 2.2 (m, 16 aliphat. H) 3.3 - 4.0 (m, 20 H, α -ständig zu O), identisch mit den Lit.angaben ^{29a}.

3. 2-Phenylcyclopropancarbonsäuremethylester (19)

cis- und trans-2-Phenylcyclopropancarbonsäure wurden nach De Puy¹³⁰ dargestellt und durch fraktionierte Kristallisation getrennt ¹³¹.

trans-2-Phenylcyclopropancarbonsäure mit Schmp. 89 - 91°C, aus Wasser (Lit. ¹³⁰: 90.5 - 91.5°C, Lit. ¹³¹: 93.0°C).

cis-2-Phenylcyclopropancarbonsäure, (durch Extraktion der Mutterlauge), mit Schmp. 103 - 105°C, aus Ether/Petrolether (1:1) (Lit. ¹³¹: 106 - 107°C).

cis-2-Phenylcyclopropancarbonsäuremethylester (19c) und das trans-Isomere (19t) wurden aus den reinen Säuren mit Methanol/Bortrifluorid (Merck) nach Lit. ¹³² hergestellt und durch Destillation gereinigt, Sdp. 90 - 100°C (Bad)/0.001 mm für beide Isomere (Lit. ¹³⁰: 19c 88.5 - 89°C/0.7 mm, 19t 94 - 95.5°C/0.65 mm) und durch Vergleich der NMR-Spektren mit Lit. ³⁰ identifiziert.

4. cis-2,3-Dimethylcyclopropancarbonsäuremethylester (20)

cis,cis-2,3-Dimethylcyclopropancarbonsäure wurde aus 14cc durch Halogenmetall austausch mit n-Butyllithium in THF und anschließender Carboxylierung dargestellt. Schmp. 83 - 85°C (Lit. ¹³³: 83.5 - 85.2°C).

Die trans,trans-Carbonsäure wurde entsprechend dargestellt; Schmp. 79 - 81°C (Lit. ¹³³: 81 - 82.5°C, Lit. ¹³⁴: 79 - 80.5°C). Die Zuordnung konnte hier zusätzlich durch Vergleich des IR-Spektrums mit Lit. ¹³⁴ gestützt werden.

cis,cis-2,3-Dimethylcyclopropancarbonsäuremethylester (20cc) und das trans,trans-Isomere 20tt wurden nach Lit. ¹³² dargestellt, durch Destillation gereinigt, Sdp. 80 - 90°C (Bad)/50 mm für beide Isomere (Lit. ³¹: Sdp. des Isomerengemisches 50 - 60°C/50 mm) und durch Vergleich der IR-Spektren mit Lit. ³¹ identifiziert.

5. trans-1,3-Diphenylpropen (24t)

24t wurde nach Lit. ⁴⁸ dargestellt und durch Tieftemperaturkristallisation aus Methanol gereinigt (Isomerenreinheit >99.5 %, laut GC; 2 m Stahlsäule, XF 1150 bei 180°C, Einspritzblock 220°C, 26 ml H₂/min).

Sdp. 93 - 95°C/0.001 mm, Schmp. 15 - 16°C (Lit. ⁴⁸: Sdp. 178 - 179°C/14 mm, Schmp. 15 - 16°C).

IR(Film): 964 (HC=CH, out of plane) cm⁻¹, (Lit. ¹³⁵: 964 cm⁻¹).

¹H-NMR(CCl₄): δ = 3.5 (mc, 2 benzyllische H), 6.4 (mc, 2 olefinische H), 7.15 (s, 10 aromat. H).

UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ε) = 253 (4.31), 285 (3.24), 294 (3.08).

(Alle Angaben in Übereinstimmung mit Literaturdaten ^{135,136}).

(DS13) 4.494 mg Substanz, 15.285 mg CO₂, 2.990 mg H₂O

C₁₅H₁₄ (194.3) Ber. C 92.74 H 7.26

Gef. C 92.82 H 7.45

6. cis-1,3-Diphenylpropen (24c)

Analog zu einer Vorschrift von Märkl ¹²¹ wurden 199 g (0.50 mol) Benzyltriphenylphosphoniumchlorid und 60 g (0.50 mol) Phenylacetaldehyd (aus dem Dimethylacetal (Merck) durch Behandeln mit Salzsäure gewonnen) zu einem Gemisch aus 24c und 24t (2:1 laut NMR) umgesetzt. Ausb. 31 g (0.16 mol, 32 %). Durch Tieftemperaturkristallisation aus 120 ml Ethanol konnte 24c (Isomerenreinheit >99.5 % laut GC, siehe dieser Abschnitt Punkt 5) gewonnen werden. Sdp. 195°C/39 mm, Schmp. 5 - 7°C.

IR(Film): 915, 765, 735, 700 cm⁻¹.

¹H-NMR(CCl₄): δ = 3.62(dd, J = 7.0 Hz und 2.0 Hz, benzyllische CH₂), 5.79 (dt, H-2, J = 11.5 Hz und 7.0 Hz), 6.50 (dt, H-1, J = 11.5 Hz und 2.0 Hz), 7.07 und 7.18 (zwei s, jeweils 5 aromat. H).

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 243 (4.20)$, Schultern bei 263 (3.78) und 291 (2.23). (Lit. ¹¹: 243 (4.14); Lit. ¹³⁷ gibt ein UV-Spektrum wieder, das offensichtlich einer Mischung aus 24c und 24t zuzuordnen ist).

Die spektroskopischen Daten sind in Übereinstimmung mit Lit. ¹³⁵, 136.

(DS12) 3.974 mg Substanz, 13.485 mg CO₂, 2.670 mg H₂O

C₁₅H₁₄ (194.3) Ber. C 92.74 H 7.26
Gef. C 92.61 H 7.52

Eine nach Lit. ¹¹ durchgeführte Darstellung von 24c verlief unbefriedigend; 24c entstand nur zu etwa 20 % neben 80 % 24t (NMR).

7. trans-2-Deutero-1,3-diphenylpropen (24-t-d₁)

1.37 g (5.0 mmol) 5ct-d₁ in 20 ml THF wurden mit 1.0 g (0.14 mmol, etwa 200 Stücke mit 1 mm Kantenlänge) Lithium 1d bei 22°C gerührt. Protonieren mit Methanol und übliche Aufarbeitung lieferten 0.89 g (4.6 mmol, 92 %) eines Öls mit Sdp. 120°C (Bad)/0.001 mm, das laut NMR zu 75 % aus 24-t-d₁ bestand (25 % 2-Deutero-1,3-diphenylpropan, das nicht näher charakterisiert wurde). Deuterierungsgrad ~95 % (NMR).

8. 1,3-Diphenylpropan (26)

26 wurde nach Lit. ⁴⁸ (Variante a) hergestellt. Sdp. 110 - 120°C (Bad)/0.001 mm, (Lit. ⁴⁸: 301 - 303°C, korr.).

¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 2.0$ (mc, CH₂-CH₂-CH₂),
2.6 (mc, 4 benzyllische H),
7.05 (s, 10 arom. H).

(St17) 4.480 mg Substanz, 15.004 mg CO₂, 3.270 mg H₂O

C₁₅H₁₆ (196.3) Ber. C 91.78 H 8.22
Gef. C 91.40 H 8.17

9. 1,2-Diphenylcyclopropan (25)

cis-1,2-Diphenylcyclopropan (25c) und das trans-Isomere (25t), die als Gemisch zur Verfügung standen (Chemikaliensammlung Prof. Huisgen) wurden an der Drehbandkolonne (Arbeitskreis Prof. Gollnick) getrennt.

25c: Sdp. 153 - 153.5°C/6 mm (Lit. ¹³⁸: 116°C/0.2 mm)

25t als Rückstand (Lit. ¹³⁸: 125°C/0.2 mm); beide Proben waren laut GC (Bedingungen siehe 24t) mit 1 - 2 % des anderen Isomeren verunreinigt. Tieftemperaturkristallisation aus Methanol erhöhte die Isomerenreinheit auf >99.5 %.

25c, Schmp. 36 - 38°C (Lit. ¹³⁸: 38.5°C).

¹H-NMR(CCl₄): δ = 1.25 (mc, CH₂), 2.3 (mc, H-1 und H-2), 6.85 (s, 10 aromat. H).

25t, bei Raumtemperatur als Öl vorliegend (Lit. ¹³⁸: Schmp. 15.3°C)

¹H-NMR(CCl₄): δ = 1.35 (mc, CH₂), 2.1 (mc, H-1 und H-2), 7.16 (s, 10 aromat. H).

¹H-NMR-Daten sind in Übereinstimmung mit Lit. ¹³⁹).

E) Synthese der Quecksilber-Organyle

1. cis,trans-2,3-Diphenylcyclopropylquecksilberchlorid (4ct)

2.73 g (10.0 mmol) 5ct in 40 ml abs. Ether wurden mit 4.4 ml einer 2.25 m (9.9 mmol) n-Butyllithium-Lösung (Hexan) zum Anion 6ct umgesetzt. Nach 5 min Rühren bei 0°C wurden bei -78°C 4.07 g (15.0 mmol) frisch sublimiertes Quecksilber-II-chlorid (Merck), gelöst in 40 ml Ether, zugetropft, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Die Lösung wurde nach langsamen Aufwärmen über Nacht bei 20°C gerührt. Gründliches Auswaschen mit Wasser und Trocknen brachte nach Einrotieren und Umkristallisieren aus Essigsäuremethylester 3.61 g (8.4 mmol, 85 %) 4ct mit Schmp. 135 - 136°C.

IR(KBr): 3000, 1590, 1490, 1445, 1435, 916, 756, 735, 696 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 1.95 (H-1, X-Teil von ABX-System), 2.7 (H-2 und H-3, AB-Teil), 7.25 (mc, 10 aromat. H).

UV(Dioxan): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 232 (4.37), 270 (3.23), 278 (3.06)$.

(Hg 1) 3.622 mg Substanz, 5.560 mg CO_2 , 1.060 mg H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{HgCl} (429.3)$ Ber. C 41.97 H 3.05

Gef. C 41.90 H 3.28

2. Versuchte Darstellung von 4cc

Identische Durchführung wie unter 1. mit 2.73 g (10.0 mmol) 5cc brachte laut NMR ausschließlich 25c (zwei Experimente); ebenfalls nur 25c wurde erhalten, wenn die Reaktion in THF ausgeführt wurde.

3. Bis-(cis,trans-2,3-diphenylcyclopropyl)-quecksilber (29)

1.90 g (7.0 mmol) 5ct in 50 ml Ether wurden mit 3.08 ml einer 2.2 m (6.8 mmol) Butyllithium-Lösung (Hexan) zum Anion 6ct umgesetzt (Eiskühlung). Bei -78°C wurden 0.95 g (3.5 mmol) frisch sublimiertes Quecksilber-II-chlorid in 25 ml Ether zugegeben. Nach Auftauen wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Ein sich sofort bildender Niederschlag wurde allmählich grau. Abfiltrieren des Niederschlags und gründliches Auswaschen mit Wasser brachte nach Einrotieren und Umkristallisieren aus Ether/Petrolether (1:1) 0.58 g (0.99 mmol, 29 %) 29. Feine, farblose Nadeln mit Schmp. $137 - 141^\circ\text{C}$, (Diastereomerenmischung).

IR(KBr): 3050, 1590, 1490, 1440, 752, 695 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: δ = 1.2 (mc, zweimal H-1), 2.55 (mc, zweimal H-2 und H-3), 7.1 (mc, 20 aromat. H).

UV(Dioxan): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 233 (4.60)$, Schulter bei 279 (3.50).

(Hg2) 3.900 mg Substanz, 8.805 mg CO_2 , 1.650 mg H_2O

C₃₀H₂₆Hg(587.1) Ber. C 61.37 H 4.46
Gef. C 66.62 H 4.74

F) Schwefelhaltige Verbindungen

1. Chlormethylphenylsulfid (41)

41 wurde nach Böhme ¹⁴⁰ dargestellt. Sdp. 100 - 103°C/13 mm
(Lit. ¹⁴⁰: 98°C/12 mm).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.90 (s, Methylen-H), 7.45 (mc, 5 aromat. H).

2. Chlormethylphenylsulfoxid (33)

33 wurde aus Phenylmethylsulfoxid und Sulfurylchlorid (Merck) nach einer Vorschrift von Tin und Durst ¹⁴¹ gewonnen.

¹H-NMR(CCl₄): δ = 4.07 (d, J=11Hz), 4.26 (d, J = 11 Hz), (diastereotope CH₂-Gruppe), 7.1 (mc, 5 aromat. H).

3. Chlormethylphenylsulfon (34)

34 wurde aus Benzolsulfinsäure und Dichloressigsäure (Merck) erhalten ¹⁴². Schmp. 51 - 52°C (Lit. ¹⁴²: 52 - 53°C).

4. 1-Phenylmercapto-cis,trans-2,3-diphenylcyclopropan (35)

18.0 g (100 mmol) trans-Stilben (Merck) und 17.4 g (110 mmol) 41, gelöst in 40 ml Methylenchlorid und 30 ml 50 proz. Natronlauge wurden unter Zugabe von 0.68 g (3.0 mmol) Triethylbenzylammoniumchlorid ¹²⁰ 4 h umgesetzt (Vibromischer ⁴⁴). Verdünnen mit 0.5 l Wasser, Abtrennen, neutral Waschen, Trocknen und Einrotieren lieferte einen hellgelben Kristallbrei, der nach Umkristallisieren aus Ethanol 23.6 g (78.0 mmol, 78 %) 35 ergab. Farblose schuppige Kristalle, Schmp. 90.5 - 91.5°C (Lit. ⁹⁷: 90 - 91°C).

IR(KBr): 3400, 3050, 3020, 1600, 1580, 1490, 1475, 1445, 1095, 1025, 960, 765, 758, 735, 695 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.75$ (mc, ABC-System der Cyclopropan-H),
7.11 (s, 5 aromat. H), 7.30 (s, 10 aromat. H).

UV(Dioxan): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 222(4.34)$, Schultern bei 229(4.31) und
238(4.19); 257(4.07), 296(4.06), 309(4.05), 323(3.74).

(DS2) 3.659 mg Substanz, 11.168 mg CO_2 , 1.980 mg H_2O
9.017 mg Substanz, 6.00 ml 0.005m in Bariumperchlorat-Lösung

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{S}$ (302.4) Ber. C 83.40 H 6.00 S 10.60
Gef. C 83.30 H 6.06 S 10.67

5. 1-Phenylsulfoxyl-cis,trans-2,3-diphenylcyclopropan (38)

6.50 g (21.5 mmol) 35 wurden mit 2.1 ml 30 proz. (22 mmol)
Wasserstoffperoxid in 200 ml Eisessig 4.5 d bei Raumtemperatur
umgesetzt. Abziehen des Eisessigs ergab einen schlecht ether-
löslichen Festkörper, der in Methylenchlorid aufgenommen und
säurefrei gewaschen wurde. 5.82 g (18.3 mmol, 85 %) 38 (aus
Ethanol) in Form derber, farbloser Spieße mit Schmp. 146 - 147.5°C.

IR(KBr): 3050, 3010, 2990, 1600, 1495, 1445, 1435, 1095, 1070,
1040 (S=O, sehr stark), 1010, 870, 758, 741 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.83$ (d, J = 6Hz, H-1 und H-2), 3.57 (t, J =
6Hz, H-3), 7.22, 7.29 und 7.32 (drei s, jeweils
5 aromat. H).

UV(Dioxan): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 220$ (4.40) und Schulter bei 255 (3.71).

(DS4) 3.959 mg Substanz, 11.486 mg CO_2 , 1.970 mg H_2O ; 8.574 mg
Substanz, 5.45 ml 0.005 m Bariumsulfat-Lösung.

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{SO}$ (318.4) Ber. C 79.22 H 5.70 S 10.03
Gef. C 79.18 H 5.57 S 10.19

6. 1-Phenylsulfonyl-~~cis~~,~~trans~~-2,3-diphenylcyclopropan (39ct)

15.1 g (50.0 mmol) 35 und 15 ml 30 proz. (0.15 mol) Wasserstoffperoxid wurden 2 h in 200 ml Eisessig unter Rückfluß gekocht. Kleine, glänzende Würfel aus Ethanol; 15.2 g (45.5 mmol, 91 %) mit Schmp. 136 - 137°C.

IR(KBr): 3050, 3000, 1600, 1495, 1440, 1300 (SO₂), 1290, 1160, 1150 (SO₂), 1090, 1075, 1000, 990, 887, 758, 742, 695, 689 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 3.1 (mc, H-1 und H-2), 3.8 (mc, H-3), 7.33 (s, 10 aromat. H), 7.53 (s, 5 aromat. H).

UV(Dioxan): λ_{max} (log ε) = 219 (4.41), 259 (3.09), 265 (3.15), 272 (3.02).

(DS3) 5.595 mg Substanz, 15.488 mg CO₂, 2.690 mg H₂O
8.331 mg Substanz, 5.02 ml 0.005 m Bariumperchlorat-Lösung

C₂₁H₁₈SO₂ (334.4) Ber. C 75.43 H 5.46 S 9.59
Gef. C 75.55 H 5.38 S 9.66

7. 1-Phenylsulfonyl-~~cis~~,~~cis~~-2,3-diphenylcyclopropan (39cc)

39cc wurde in einer 5stufigen Synthese, ausgehend von trans-Stilben bzw. Diazoessigester, nach Breslow ¹⁴³ dargestellt. Farblose, glänzende Nadeln, Schmp. 187 - 188.5°C (Lit. ¹⁴³: 189.5 - 191°C).

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 3.05 (s, Cyclopropan-H), 7.25 (s, 15 aromat. H).

8. Weitere Phenylmercapto-cyclopropane durch Phasen-Transfer-Katalyse

Die im folgenden wiedergegebenen Isomerenverhältnisse wurden alle gaschromatographisch (nach der Verhältnismethode ¹¹⁷) mit einer 2 m Stahlsäule, OV 17 auf Varaport 30 bestimmt; Durchflußgeschwindigkeit 26 - 28 ml H₂/min, Temp. des Einspritzblockes und des Detektors 30 - 50°C über der Säulentemp.. An den jewei-

ligen Stellen finden sich in Klammern die benutzte Säulentemp. und die Retentionszeiten.

1-Phenylmercapto-2-phenylcyclopropan (42) ¹⁴⁴

42 wurde analog 35 dargestellt; 50 mmol Ansatz, 6 h Vibromischen. 42 wurde als farbloses Öl bei 106 - 107°C/0.001 mm (Lit. ¹⁴⁴: 162-163°C/2 mm) in 70 % Ausb. erhalten. Isomerenverhältnis: 9.0 : 1 (200°C; 9 min, 10 min).

¹H-NMR(CCl₄): δ = 0.85 - 1.60 (m, CH₂), 2.00 - 2.75 (m, H-1 und H-2), 7.1 (mc, 10 arom. H).

(W 8) 4.215 mg Substanz, 12.320 mg CO₂, 2.350 mg H₂O
6.385 mg Substanz, 5.90 ml 0.005 m Bariumperchlorat-Lösung.

C₁₅H₁₃S(226.2) Ber. C 79.62 H 6.24 S 14.14
Gef. C 79.77 H 6.24 S 14.81

1-Phenylsulfonyl-2-phenylcyclopropan (43) ¹⁴⁴

43 wurde aus 42 nach Lit. ⁹⁵ erhalten. Umkristallisation aus Ethanol lieferte cis-43 mit Schmp. 62 - 65°C (Lit. ¹⁴⁴: 67 - 68°C). Äquilibrierung des ursprünglichen Gemisches nach Lit. ¹⁴⁴ ergab trans-43 mit Schmp. 92 - 93°C aus Ethanol (Lit. ¹⁴⁴: 96 - 97°C). Isomerenverhältnis cis-43 : trans-43 = 9.0 : 1 (200°C ; 37 min, 31 min); damit auch cis-42 : trans-42 = 9.0 : 1.

7-Phenylmercapto-norcaran (44) ⁹⁵

44 wurde analog 35 dargestellt (jedoch zweifacher Überschuß Olefin); 55 mmol Ansatz, 6 h Vibromischen. Ausb. 67 % an 44, das als farbloses Öl bei 74 - 78°C/0.001 mm destilliert wurde (Lit. ⁹⁵ 106 - 110°C/0.1 mm). Isomerenverhältnis 1.8 : 1 (160°C; 18 min, 15 min).

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: $\delta = 0.9 - 2.3$ (m, 11 Norcaran-H), $6.9 - 7.5$
(m, 5 aromat. H).

(W5) 4.003 mg Substanz, 11.272 mg CO_2 , 2.840 mg H_2O
7.920 mg Substanz, 8.00 ml 0.005 m Bariumperchlorat-
Lösung

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{S}(204.3)$ Ber. C 76.41 H 7.89 S 15.70
Gef. C 76.85 H 7.94 S 16.19

7-Phenylsulfonyl-norcaran (45) ⁹⁵

45 aus 44 nach Lit. ⁹⁵. Umkristallisieren des entstandenen Öls
aus Petrolether ($40 - 60^\circ\text{C}$) ergab das endo-Isomere 45 mit
Schmp. $74 - 77^\circ\text{C}$ (Lit. ⁹⁵: 77°C), das durch Äquilibration
nach Lit. ⁹⁵ das exo-Isomere 45 als Öl lieferte.

Isomerenverhältnis: endo-45 : exo-45 = $1.8 : 1$ (200°C ; 25 min,
23 min), damit auch endo-44 : exo-44 = $1.8 : 1$.

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$ von endo-45 : $\delta = 1.9 - 2.4$ (m, 11 Norcaran-H),
 $7.1 - 7.9$ (m, 5 aromat. H).

1-Phenylmercapto-cis-2,3-dimethylcyclopropan (46) ⁹⁵

~ 30 ml (19 g, 0.34 mol) cis-Buten-(2) (Fluka) wurden bei 0°C
analog zu 35 umgesetzt; 55 mmol Ansatz (bezogen auf 41), 6 h
Vibromischen, 6.36 g (35.6 mmol, 65 %) 46 mit Sdp. $66 - 68^\circ\text{C}/$
 0.001 mm (Lit. ⁹⁵: $77 - 80^\circ\text{C}/0.4$ mm).

Isomerenverhältnis $5.9 : 1$ (160°C ; 5.5 min, 4 min).

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: $\delta = 1.05$ (s, breites Signal, zweimal CH_3 und H-2
und H-3), 2.13 (m, Breite 17 Hz, H-1), 6.78
(mc, 5 aromat. H).

(DS29) 5.359 mg Substanz, 14.632 mg CO_2 , 3.780 mg H_2O
6.683 mg Substanz, 7.45 ml 0.005 m Bariumperchlorat-
Lösung

$C_{11}H_{14}S$ (178.3) Ber. C 74.10 H 7.92 S 17.93
Gef. C 74.51 H 7.89 S 17.87

1-Phenylsulfonyl-cis-2,3-dimethylcyclopropan (47) ⁹⁵

47 aus 46 nach Lit. ⁹⁵. Aus Cyclohexan ließ sich das endo-Isomere 47 kristallin erhalten, Schmp. 82 - 84°C (Lit. ⁹⁵: 88 - 89°C). Äquilibriumierung nach Lit. ⁹⁵ lieferte wie dort beschrieben exo-47 als Öl. Isomerenverhältnis endo-47 : exo-47 = 5.9 : 1 (170°C; 12 min, 15.5 min), damit auch endo-46 : exo-46 = 5.9 : 1.

(DS30) 3.640 mg Substanz, 8.399 mg CO₂, 2.130 mg H₂O
5.896 mg Substanz, 5.64 ml 0.005 m Bariumperchlorat-Lösung.

$C_{11}H_{14}SO_2$ (210.3) Ber. C 62.86 H 6.66 S 15.24
Gef. C 62.97 H 6.55 S 15.33

1-Phenylmercapto-cis,trans-2,3-dimethylcyclopropan (48) ⁹⁵

48 wurde analog 46 dargestellt; Ausb. 79 %, Sdp. 55 - 58°C/0.001 mm (Lit. ⁹⁵: 68 - 70°C/0.4 mm).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.43 - 1.30 (m, H-2 und H-3, s bei 1.08 und s bei 1.19, 2 mal CH₃), 1.78 (mc, Breite 14 Hz, H-1), 6.8 (mc, 5 arom. H).

(DS33) 3.344 mg Substanz, 9.114 mg CO₂, 2.410 mg H₂O
5.974 mg Substanz, 6.71 ml 0.005 m Bariumperchlorat-Lösung.

$C_{11}H_{14}S$ (178.3) Ber. C 74.10 H 7.92 S 17.93
Gef. C 74.38 H 8.06 S 18.00

1-Phenylmercapto-2-ethoxycyclopropan (49)

Ethylvinylether wurde analog 35 umgesetzt. 60 % Ausb., farblose Flüssigkeit bei 64 - 69°C/0.001 mm, Isomerenverhältnis 5.5 : 1 (160°C; 7.5 min, 4 min)

IR(Film): 3100, 3000, 2890, 1585, 1490, 1450, 1375, 1340,
1280, 1220, sehr breite Absorption bei 1120, 1090,
1070 (C-O), 945, 887, 820, 740, 690 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: $\delta = 1.0$ (mc, Breite: 48 Hz, Cyclopropan- CH_2
und CH_3 -Gruppe), 2.05 (mc, Breite: 26 Hz, H-1),
3.45 (mc, Breite: 32 Hz, CH_2 - CH_3 und H-2),
7.2 (mc, 5 aromat. H).

UV(Dioxan): λ_{max} (log ϵ) = 254 (4.07)

(W10) 3.674 mg Substanz, 9.149 mg CO_2 , 2.390 mg H_2O
5.212 mg Substanz, 5.45 ml 0.005 m Bariumperchlorat-
Lösung.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{SO}$ (194.3) Ber. C 68.00 H 7.26 S 16.50
Gef. C 67.96 H 7.28 S 16.76

1-Phenylsulfonyl-2-ethoxycyclopropan (50)

50 aus 49 nach Lit. ⁹⁵ in 92 % Ausb. mit Sdp. 100 - 110°C
(Bad)/0.001 mm. Isomerenverhältnis 5.5 : 1(200°C; 9.5 min,
5.5 min), wobei Äquilibration analog Lit. ⁹⁵ das Isomere
mit der größeren Retentionszeit als das cis-Isomere 50 zu
identifizieren erlaubte; also cis-50 : trans-50 = cis-49 :
trans-49 = 5.5 : 1.

trans-50 hatte folgende spektroskopische Eigenschaften:

IR(Film): 3050, 3000, 2960, 2940, 1740, 1450, 1375, 1350, 1300
(SO_2), 1190, 1145 (SO_2), 1090 (C-O), 935, 891, 870,
769, 740, 688 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: $\delta = 1.2$ (mc, Cyclopropan- CH_2 und CH_3), 2.4
(mc, vermutlich H-1), 3.5 (mc, O- CH_2 und H-2),
7.5 und 7.8 (zwei mc, 3 und 2 aromat. H).

UV(Dioxan): λ_{max} (log ϵ) = 218(3.95), 252 (2.66), 258(2.83),
263(2.95), 271(2.88).

(St25) 4.704 mg Substanz, 10.064 mg CO₂, 2.670 mg H₂O
5.883 mg Substanz, 5.23 ml 0.005 m Bariumperchlorat-
Lösung

C₁₁H₁₄SO₃ (226.3) Ber. C 58.38 H 6.24 S 14.17
Gef. C 58.39 H 6.35 S 14.25

Vergebliche Versuche von Carbenadditionen

Umsetzung von cis-Stilben, Cyclooctatetraen und Acenaphthylen analog zu 35 führte laut NMR nicht zu Cyclopropanderivaten.

Umsetzung von trans-Stilben, Cyclohexen und Ethylvinylether mit 42 und 43 analog zu 35 führte ebenfalls nicht zu Cyclopropanderivaten. Es ist bekannt, daß Phenylsulfonyl-Carben mit Olefinen unter Cyclopropanbildung reagiert ¹⁴⁵.

G) Umsetzungen mit Alkalimetallen, bzw. Naphthalin-Radikal-anionen

1. 11 und Naphthalid

Es wurden folgende Standardbedingungen eingehalten:

287 mg (1.00 mmol) 11 wurden in 1.0 ml des jeweiligen Lösungsmittels gelöst.

Bei "normaler Zugabe" wurden dazu 9 ml einer 1.0 m (9.0 mmol) Naphthalid-Lösung (s. Seite 104) mit einer Spritze gegeben. 1 min nach beendeter Zugabe wurde mit Methanol protoniert.

Bei "inverser Zugabe" wurden 1.0 ml einer 1.0 m (1.0 mmol) Lösung von 11 zu 10 ml einer 1.0 m (10 mmol) Naphthalid-Lösung gegeben. 1 min nach beendeter Zugabe wurde mit Methanol protoniert.

Aufarbeitung: Aufnehmen in 100 ml Ether und 5 mal Ausschütteln mit Wasser ergab nach Abtrennen, Trocknen und Einrotieren der Etherphase einen farblosen Kristallbrei, der sich beim Stehen an Luft langsam dunkel färbte. Bei Destillation im Wasserstrahl-Vak. gingen zwischen 130 und 160°C Badtemperatur 1.6 - 2.2 g (62 - 86 %) Naphthalin und Dihydronaphthaline (NMR) über, die in der Vorlage erstarrten. Bei 180 - 190°C (Bad) destillierte

16 als farblose Flüssigkeit. Der bräunliche Destillationsrückstand enthielt noch geringe Mengen 16 neben Schliffett im NMR-Spektrum waren daneben weitere Signale zu sehen, die vermutlich zu Polymeren gehörten. - Der Kontrollversuch zeigte, daß 16 bei diesen Bedingungen keine Racemisierung erleidet.

Verwendetes 11 mit $(\alpha)_D^{25} = 111.0^\circ$ ($c = 3.035$ in CHCl_3) wird als 100 % optisch aktiv in Rechnung gesetzt und im folgenden als (+)-(S)-11 (100 %) bezeichnet; entsprechend 11 mit $(\alpha)_D^{25} = -106^\circ$ ($c = 3.050$ in CHCl_3) als 95 % optisch aktiv, Bezeichnung (-)-(R)-11 (95 %), vgl. S. 106. Alle folgenden Drehwerte wurden bei 546 nm in Chloroform gemessen, wenn nicht anders vermerkt; % Retention wurde nach Glg. (6), S. 116, berechnet.

Die Identität des zur Drehwertbestimmung verwendeten Materials wurde durch IR- oder NMR-spektroskopischen Vergleich mit authentischem 16 sichergestellt.

Die untenstehenden Angaben bringen das verwendete Lösungsmittel und das Gegenion des Naphthalids, danach die Bezeichnung von 11 (s. o.), anschließend die Zugaberichtung und die Ausbeute an 16 (1 mmol Ansatz) mit Drehwert, Konzentrationsangabe in Klammern, eventuell Korrektur des Drehwerts und % Retention.

a) Veränderung von Gegenion und Lösungsmittel

THF, Lithium, (+)-(S)-11 (100 %): Normal, 137 mg (0.66 mmol, 66 %) 16, $(\alpha)^{24} = 0.00^\circ$ ($c = 2.164$); 0.0 % Ret.-Invers, 179 mg (0.88 mmol, 88 %) 16, $(\alpha)^{24} = 0.00^\circ$ ($c = 3.581$); 0.0 % Ret..

DME, Lithium, (+)-(S)-11 (100 %): Normal, 150 mg (0.72 mmol, 72 %) 16, $(\alpha)^{22} = -24.8^\circ$ ($c = 3.006$); 16.5 % Ret.-Invers, 129 mg (0.62 mmol, 62 %) 16, $(\alpha)^{22} = -0.026^\circ$ ($c = 2.587$); 0.002 % Ret..

HMPT, Lithium, (-)-(R)-11 (95 %): Normal, 138 mg (0.66 mmol, 66 %) 16, $(\alpha)^{23} = 4.28^\circ$ ($c = 2.769$), (α) korr. = 4.51° ; 3.0 % Ret.-Invers, 162 mg (0.78 mmol, 78 %) 16, $(\alpha)^{23} = 4.89^\circ$ ($c = 3.247$), (α) korr. = 5.15° ; 3.4 % Ret..

THF, Natrium, (+)-(S)-11 (100 %): Normal, 154 mg (0.74 mmol, 74 %) 16, $(\alpha)^{24} = -73.7^{\circ}$ ($c = 3.078$); 48.9 % Ret.-Invers, 144 mg (0.69 mmol, 69 %) 16, $(\alpha)^{24} = -31.9^{\circ}$ ($c = 2.881$); 21.2 % Ret..

DME, Natrium, (+)-(S)-11 (100 %): Normal, 160 mg (0.77 mmol, 77 %) 16, $(\alpha)^{20} = -46.8^{\circ}$ ($c = 2.512$); 31.1 % Ret.-Invers, 141 mg (0.68 mmol, 68 %) 16, $(\alpha)^{20} = -42.8^{\circ}$ ($c = 2.094$); 28.4 % Ret..

HMPT, Natrium, (-)-(R)-11 (95 %): Normal, 178 mg (0.86 mmol, 86 %) 16, $(\alpha)^{23} = 3.8^{\circ}$ ($c = 3.564$), (α) korr. = 4.0° ; 2.7 % Ret.-Invers, 158 mg (0.76 mmol, 76 %) 16, $(\alpha)^{23} = 4.3^{\circ}$ ($c = 2.567$), (α) korr. = 4.5° ; 3.0 % Ret..

THF, Kalium, (+)-(S)-11 (100 %): Normal, (Bildung eines Niederschlags), 174 mg (0.84 mmol, 84 %) 16, $(\alpha)^{24} = -80.2^{\circ}$ ($c = 3.484$); 53.2 % Ret.-Invers, 164 mg (0.79 mmol, 79 %) 16, $(\alpha)^{24} = -80.6^{\circ}$ ($c = 3.282$); 53.5 % Ret..

DME, Kalium, (+)-(S)-11 (100 %): Normal, (Bildung eines Niederschlags), 138 mg (0.66 mmol, 66 %) 16, $(\alpha)^{20} = -64.6^{\circ}$ ($c = 2.762$); 42.9 % Ret.-Invers, 175 mg (0.84 mmol, 84 %) 16, $(\alpha)^{20} = -68.6^{\circ}$ ($c = 3.497$); 45.5 % Ret..

HMPT, Kalium, (-)-(R)-11 (95 %): Normal, 143 mg (0.69 mmol, 69 %) 16, $(\alpha)^{23} = 2.6^{\circ}$ ($c = 2.145$), (α) korr. = 2.7° ; 1.8 % Ret.-Invers, 148 mg (0.71 mmol, 71 %) 16, $(\alpha)^{23} = 6.0^{\circ}$ ($c = 2.400$), (α) korr. = 6.3° ; 4.2 % Ret..

Die Versuche mit Lithiumnaphthalid in DME, mit Natriumnaphthalid in THF und DME und mit Kaliumnaphthalid in THF wurden ein- bis dreimal wiederholt; beobachtete % Retention wichen höchstens um 1.5 % von den angegebenen Werten ab, so daß die Abweichungen bei Lithiumnaphthalid in DME und Natriumnaphthalid in THF je nach Zugaberichtung signifikant sind. Alle anderen Werte dürften innerhalb der Fehlergrenze paarweise gleich sein (kein Effekt der Zugaberichtung).

b) 11 und Unterschuß Lithiumnaphthalid/THF

1.72 g (6.0 mmol) (-)-(R)-11 (95 %) in 6.0 ml THF wurden mit 5 ml einer 1.0 m (5.0 mmol) Lithiumnaphthalid-Lösung in THF tropfenweise versetzt. 1 min später wurden 7 ml der durchsichtig-braunen Reaktionslösung entnommen und protoniert. Nach üblicher Aufarbeitung zeigte ein NMR-Spektrum etwa 2/3 11 neben 1/3 16 und viel Naphthalin. Die Mischung 1.8 g wurden mit PSC (5 Platten, Petrolether, (40 - 60°C), 1mal Entwickeln) in zwei Fraktionen getrennt; die obere Zone ($R_f = 0.65$) enthielt Naphthalin und 16, die untere Zone ($R_f = 0.45$) 11.

Fraktionierte Destillation lieferte 78.6 mg (0.38 mmol, 6 %) 16 mit $(\alpha)^{23} = 42.4^\circ$ ($c = 1.573$), (α) korr. = 44.6° ; 29.6 % Ret.. Zurückgewonnenes 11 (517 mg, 1.80 mmol, 30 %) wurde im Hoch-Vak. von Lösungsmittel-Resten befreit; $(\alpha)_D^{23} = -106.2^\circ$ ($c = 5.172$); 100 % Ret.

Die verbliebene Reaktionslösung wurde mit weiteren 10 ml 1.0 m (10.0 mmol) Lithiumnaphthalid-Lösung umgesetzt und wie üblich aufgearbeitet. 384 mg (1.85 mmol, 31 %) 16, $(\alpha)^{23} = 17.4^\circ$ ($c = 7.671$), (α) korr. = 18.3° ; 12.1 % Ret. Gesamtausbe. 67 %.

c) 11/Natriumnaphthalid/HMPT-Aufarbeitung mit D₂O

95 mg (0.30 mmol) (-)-(R)-11 (95 %) in 1 ml HMPT wurden rasch zu 10 ml 1.0 m (10.0 mmol) Natriumnaphthalid-Lösung in HMPT gegeben. Aufarbeiten mit D₂O (1 ml) nach 20 s.

43.9 mg (0.21 mmol, 70 %) 16, $(\alpha)^{23} = 4.0^\circ$ ($c = 0.877$), (α) korr. = 4.2° ; 2.8 % Ret.

¹H-NMR (CCl₄): Identisches Spektrum wie von authentischem 16.

d) 11/Kaliumnaphthalid/THF bei -80°C

431 mg (1.50 mmol) (-)-(R)-11 (95 %) in 2 ml THF wurden bei -80°C mit 10 ml einer 1.0 m (10.0 mmol) Kaliumnaphthalid-Lösung tropfenweise versetzt (Niederschlag). Protonieren mit Methanol.

210 mg (1.0 mmol, 67 %) 16, $(\alpha)^{23}_D = 68.0^\circ$ ($c = 2.607$),
 (α) korr. = 71.6° ; 47.5 % Ret.

e) Kontrollversuche

16 ($\alpha = -80.4^\circ$ oder 128.5°) wurde 5 min mit den verwendeten Reduktionsmitteln umgesetzt: Jeweils 100 % Ret.

Racemisches 16 blieb laut NMR unverändert bei 24 h Kontakt mit einer 1.0 m Lithiumnaphthalid-Lösung; insbesondere konnte also keine Ringöffnung beobachtet werden.

2. Kaliumnaphthalid/THF und 10, 11, 12

a) Ohne Kronenether

364 mg (1.50 mmol) (+)-(S)-10, $(\alpha)^{26.5}_D = 64.2^\circ$, 100 % optisch aktiv, in 1.5 ml THF ergaben: Bei normaler Zugabe (10 ml 1.0 m (10.0 mmol) Kaliumnaphthalid-Lösung), (Niederschlag), 192 mg (0.92 mmol, 62 %) 16, $(\alpha)^{22} = -4.4^\circ$ ($c = 2.844$); 2.9 % Ret.; bei inverser Zugabe (10 ml 1.0 m (10.0 mmol) Kaliumnaphthalid-Lösung), 214 mg (1.03 mmol, 69 %) 16, $(\alpha)^{22} = -4.2^\circ$ ($c = 3.133$); 2.8 % Ret.

430 mg (1.50 mmol) (-)-(R)-11 (95 %) in 1.5 ml THF ergaben: Bei normaler Zugabe (s. o.) 258 mg (1.24 mmol, 83 %) 16, $(\alpha)^{22} = 75.6$ ($c = 3.891$), (α) korr. = 79.6° ; 52.8 % Ret.; bei inverser Zugabe (s. o.) 206 mg (0.99 mmol, 66 %) 16, $(\alpha)^{22} = 76.1$ ($c = 3.003$), (α) korr. = 80.1° ; 53.2 % Ret.

501 mg (1.5 mmol) (-)-(R)-12 ($(\alpha)^{24}_D = -161.7^\circ$, 95 % optisch aktiv) in 1.5 ml THF ergaben: Bei normaler Zugabe (s. o.) 198 mg (0.95 mmol, 63 %) 16, $(\alpha)^{22} = 58.7^\circ$ ($c = 3.220$), (α) korr. = 61.8° ; 41.0 % Ret.; bei inverser Zugabe (s. o.) 237 mg (1.14 mmol, 76 %) 16, $(\alpha)^{22} = 58.0^\circ$ ($c = 3.221$), (α) korr. = 61.0° ; 40.5 % Ret.

b) Mit Dicyclohexyl-18-Krone-6

Zu 364 mg (1.50 mmol) (+)-(S)-10 (s. 2. a)) in 1.5 ml THF wurden 10 ml Kaliumnaphthalid-Lösung (1.0 m an Naphthalid, 1.2 m an Kronenether) zugetropft, kein Niederschlag; beim wässrigen Aufarbeiten Zusatz von Kaliumchlorid, 16 ließ sich destillativ vom Kronenether (vermutlich Kalium-Komplex) abtrennen. 215 mg (1.03 mmol, 69 %) 16, $(\alpha)^{25} = 0.00^{\circ}$ ($c = 3.771$); 0.0 % Ret.

430 mg (1.50 mmol) (-)-(R)-11 (95 %) wie oben umgesetzt; 221 mg (1.06 mmol, 71 %) 16, $(\alpha)^{25} = 9.3^{\circ}$ ($c = 3.438$), (α) korr. = 9.8° ; 6.5 % Ret.

501 mg (1.50 mmol) (-)-(R)-12 (s. 2. a)) wie oben umgesetzt; 204 mg (0.98 mmol, 65 %) 16, $(\alpha)^{25} = 26.3^{\circ}$ ($c = 1.960$), (α) korr. = 27.7° ; 18.4 % Ret.

c) Kontrollversuch

16 zeigte auch mit Kaliumnaphthalid/Kronenether/THF 100 % Ret.

3. 13 und Lithiumnaphthalid, bzw. Lithium

287 mg (1.00 mmol) (-)-(R)-11 (95 %) in 2 ml THF wurden mit 1 ml 1.5 m n-Butyllithium-Lösung in das optisch aktive Anion 13 überführt. Lösungsmittel und n-Butylbromid wurden bei 0.001 mm abgezogen. Zugabe von 10 ml einer 1.0 m (10.0 mmol) Lithiumnaphthalid-Lösung in THF durch den Stickstoffhahn (s. S. 103) und Protonieren nach 1 min brachte 149.7 mg (0.72 mmol, 72 %) 16 mit $(\alpha)^{23} = 103.1^{\circ}$ ($c = 2.995$), (α) korr. = 108.5° ; 72.0 % Ret.

Gab man statt Lithiumnaphthalid in THF reines THF zu und versetzte dann mit 0.4 g (57 mmol, 200 Stücke) Lithium, so isolierte man nach 4 h intensivem Rühren 177.7 mg (0.85 mmol, 85 %) 16 mit $(\alpha)^{26} = 115.9^{\circ}$ ($c = 3.555$), (α) korr. = 122.0° ; 81 % Ret.

16 war in Gegenwart von Lithium stabil gegen Racemisierung.

4. Reaktion von 14 und 18 mit Lithiumnaphthalid bzw. Lithium

a) Darstellung der Ester 19 und 20

Die Cyclopropylanionlösung (15 bzw. 28, 1 mmol in 4 - 11 ml THF) wurde durch ein Ansatzstück, das eine dünne Öffnung mit etwa 2 mm Durchmesser besaß, in einen Kolben gegossen, in welchem sich festes CO₂ (über Phosphorpentoxid geleitet und mit flüss. Stickstoff ausgefroren) befand. Nach Verdampfen des CO₂ wurde alkalisch gemacht, mit Ether mehrmals extrahiert, die wässrige Phase angesäuert und die gebildeten Carbonsäuren durch Extraktion mit Ether und anschließendem Trocknen und Einrotieren isoliert. Zugabe von 20 ml Methanol mit 20 % Bortrifluorid (Merck) und 30 min Kochen unter Rückfluß ergab die entsprechenden Methylester (nach Lit. ¹³²), die mit Ether (vorher Verdünnen mit Wasser) abgetrennt wurden. Ausbeuten über zwei Stufen um 50 %.

b) Gaschromatographische Analyse

19c und 19t wurden auf einer 2 m Stahlsäule 3 % OV 17 auf Varaport 30 bei 100°C (Säulentemp.) gut getrennt. Einspritzblock 140°C, 28 ml H₂/min. Retentionszeiten: 19c 13.2 min, 19t 16.0 min. Als interner Standard diente β -Methylnaphthalin (Ret.zeit 3.5 min), mit einem Flächenfaktor $f = 0.97 \pm 0.03$ für beide Isomere (Mittelwert aus je zwei getrennten Einwaagen und drei Messungen). Die Banden wurden hier und bei allen folgenden Bestimmungen auf Xerox-Papier kopiert, ausgeschnitten und gewogen. (7) ist die Definitionsgleichung für den Flächenfaktor f und die Ausbeutebestimmung.

$$(7) \quad f = \frac{\text{Fläche (Substanz)}}{\text{Fläche (Standard)}} = \frac{\text{Einwaage (Substanz)}}{\text{Einwaage (Standard)}}$$

20cc und 20tt wurden auf einer 2 m Stahlsäule, Dinonylphthalat (20 % auf Kieselgur Säulentemp. 100°C, Einspritzblock 140°C, 26 ml H₂/min) getrennt. Ret.zeiten 20cc 9.4 min, 20tt 11.0 min, Standard Brombenzol, Ret.zeit 15.1 min.
 $f = 0.95 \pm 0.03$ für beide Isomere (s. o.).

c) Umsetzungen von 14

Gemisch aus 14cc und 14tt und n-Butyllithium

66 mg (0.44 mmol) 14cc und 83 mg (0.56 mmol) 14tt in 4 ml THF wurden mit 1.0 ml einer 1.5 m (1.5 mmol) n-Butyllithium umgesetzt und carboxyliert. Daraus: 68 mg (53 %) einer Mischung aus 20tt : 20cc = 55.2 : 44.8.

14 und zugetropftes Lithiumnaphthalid

Zu 149 mg (1.00 mmol) 14cc in 1.0 ml THF wurden 10 ml einer 1.0 m (1.0 mmol) Lithiumnaphthalid-Lösung in THF zugetropft. 20cc : 20tt = 8.4 : 91.6, zusammen 78 mg (0.61 mmol, 61 %).

Aus 149 mg (1.00 mmol) 14tt, 20cc : 20tt = 8.6 : 91.4, zusammen 66 mg (0.52 mmol, 52 %). Reaktionsdauer jeweils 1 min.

14 und vorgelegtes Lithiumnaphthalid

Zu 10 ml einer 1.0 m (10 mmol) Lithiumnaphthalid-Lösung wurden 149 mg (1.00 mmol) 14cc in 1 ml THF gegeben. 20cc : 20tt = 8.8 : 91.2, zusammen 72 mg (0.56 mmol, 56 %).

Entsprechend aus 149 mg (1.00 mmol) 14tt, 20cc : 20tt = 8.9 : 91.1, zusammen 76 mg (0.55 mmol, 55 %).

Reaktionsdauer jeweils 1 min.

14 und Lithium

149 mg (1.00 mmol) 14cc in 5 ml THF wurden 3 h mit 0.1 g (14 mmol, 100 Stücke) Lithium gerührt. 20cc : 20tt = 27.3 : 72.7, zusammen 37 mg (0.28 mmol, 28 %).

Entsprechend aus 14tt, 20cc : 20tt = 38.6 : 61.4, zusammen 21 mg (0.16 mmol, 16 %).

15 und Lithiumnaphthalid

Gleiche Reaktionsbedingungen wie oben, jedoch 14cc bzw. 14tt zuvor mit 1.0 ml einer 1.5 m (1.5 mmol) n-Butyllithium-Lösung (Hexan) versetzt (Bildung der Anionen 15); Reaktionsdauer 1 h. Aus 14cc reines 20cc (27 mg, 0.21 mmol, 21 %), aus 14tt reines 20tt (36 mg, 0.28 mmol, 28 %), jeweils >99 % isomerenrein.

15 und Lithium

149 (1.00 mmol) 14cc wurden mit n-Butyllithium zum Anion 15cc umgesetzt, s. o., Zugabe von 0.1 g (14 mmol, 100 Stücke) Lithium. Nach 3 h reines 20cc (17 mg, 0.13 mmol, 13 %). Entsprechend aus 14tt reines 20cc (10 mg, 0.08 mmol, 8 %), jeweils >99 % isomerenrein.

d) Umsetzungen von 18

cis-Gemisch 18 und n-Butyllithium

197 mg (1.00 mmol) cis-Gemisch 18 in 3 ml THF wurden mit 1.0 ml einer 1.5 m (1.5 mmol) n-Butyllithium-Lösung (Hexan) versetzt. Daraus 19c : 19t = 75.8 : 24.2, zusammen 67 mg (0.38 mmol, 38 %).

trans-Gemisch 18 und n-Butyllithium

Die entsprechende Umsetzung des trans-Gemisches 18 lieferte 19c : 19t = 28.5 : 71.5, zusammen 83 mg (0.47 mmol, 47 %).

18 und zugetropftes Lithiumnaphthalid

Zu 197 mg (1.00 mmol) cis-Gemisch 18 in 1 ml THF wurden 10 ml einer 1.0 m (10 mmol) Lithiumnaphthalid-Lösung in THF zuge-
tropft. Daraus 19c : 19t = 21.3 : 78.7, zusammen 70 mg (0.40 mmol, 40 %).

Entsprechend aus dem trans-Gemisch 18, 19c : 19t = 22.7 : 77.3, zusammen 89 mg (0.51 mmol, 51 %).

18 und vorgelegtes Lithiumnaphthalid

Zu 10 ml einer 1.0 m (10 mmol) Lithiumnaphthalid-Lösung in THF wurden 197 mg (1.00 mmol) cis-Gemisch 18 gegeben; daraus 19c : 19t = 23.1 : 76.9, zusammen 84 mg (0.48 mmol, 48 %).

Entsprechend aus dem trans-Gemisch 18, 19c : 19t = 22.3 : 77.7, zusammen 75 mg (0.43 mmol, 43 %).

18 und Lithium

197 mg (1.00 mmol) cis-Gemisch 18 in 5 ml THF lieferten mit 0.1 g (14 mmol, 100 Stücke) Lithium nach 3 h 19c : 19t = 32.9 : 67.1, zusammen 33 mg (0.19 mmol, 19 %).

Entsprechend aus dem trans-Gemisch 18, 19c : 19t = 13.4 : 86.6, 28 mg (0.16 mmol, 16 %).

28 und Lithium

197 mg (1.00 mmol) cis-Gemisch 18 in 5 ml THF wurden mit 1.0 ml einer 1.5 m (1.5 mmol) n-Butyllithium-Lösung (Hexan) zum entsprechenden Gemisch der Anionen 28 umgesetzt. 3 h Rühren mit 0.1 g (14 mmol, 100 Stücke) Lithium brachte 19c : 19t = 59.5 : 40.5, zusammen 17 mg (0.10 mmol, 10 %).

Entsprechend aus dem trans-Gemisch 18, 27 mg (0.15 mmol, 15 %) einer 12.6 : 87.4 Mischung von 19c : 19t.

5. Reaktionen von 5 mit Lithium, Lithiumnaphthalid, Natrium und Magnesium

a) Gaschromatographische Analyse

Die Produktgemische, die bei den nachfolgenden Reaktionen erhalten wurden, ließen sich auf verschiedenen Silicon-Säulen gaschromatographisch analysieren. Mit Abstand die beste Trennleistung zeigte eine 2 m Stahlsäule, 3 % OV 17 auf Varaport 30 bei 140°C, Einspritzblock 180°C, Detektor 200°C, 29 ml H₂/min. Retentionszeiten: 26 6.1 min, 25c 6.3 min, 24c 7.0 min, 25t 9.2 min, 24t 10.1 min. Acenaphthylen (Ret.zeit 4.0 min) wurde als interner Standard verwendet. Flächenfaktor von 26 = 1.04 ± 0.03 , 25c = 1.03 ± 0.03 , 24c = 0.92 ± 0.03 , 25t = 1.03 ± 0.03 und 24t = 0.97 ± 0.03 . Zur Berechnung s. Seite 135.

b) 5ct und Lithium

5ct wurde nach folgender, allgemeiner Vorschrift in einem oft wiederholten Versuch umgesetzt: 0.41 g (1.5 mmol) 5ct in 5 ml THF wurden mit mindestens 0.1 g (~14 mmol) Lithium umgesetzt. Ohne Rühren blieb die Lösung einige Zeit farblos. Selbst bei -80°C bildete sich beim Rühren von der Lithiumoberfläche her rasch eine rote Farbe, die anfangs wieder verschwand, aber innerhalb einiger Minuten bestehen blieb

und sich dann rasch vertiefte. (Nach 2 h war NMR-spektroskopisch kein 5ct mehr nachweisbar).

Die stets tiefrote Farbe verschwand beim Protonieren schlagartig; die Ausbeutebestimmung wurde entweder mit GC (innerer Standard) oder nach Destillation bei 160 - 190°C (Bad)/12 mm durchgeführt und ergab 220 - 277 mg (1.13 - 1.43 mmol, 75 - 95 %) eines Öls, das laut NMR oder GC unterschiedliche Anteile 24c, 24t, 25t und 26 enthielt (s. Seite 31); verschiedentlich wurden die Versuche nur qualitativ ausgewertet (GC).

Das Verhältnis der Olefine 24c und 24t hing von der Reaktionstemp., bzw. Reaktionsdauer ab (s. Seite 31); das Protonierungsmittel hatte jedoch ebenfalls einen Einfluß: Mit 20 % HCl in THF wurden die höchsten cis Anteile erreicht (bis zu 45:55 24c: 24t), mit Methanol dagegen durchwegs weniger. Die Protonierung erfolgte entweder durch Zugabe z. B. von Methanol zur Lösung und sofort anschließendes Abfiltrieren oder durch Abfiltrieren der Lösung durch Glaswolle direkt in Methanol; es waren keine deutlichen Unterschiede in der Produktverteilung zu erkennen, evtl. mehr 26.

Nachweis von Reaktion und Folgereaktion

270.2 mg (0.990 mmol) 5ct wurden in 10 ml THF gelöst, mit 0.2 g (29 mmol, 20 Stücke) Lithium versetzt und 3 h bei -80°C gerührt. 3 ml der tiefroten Lösung wurden entnommen und mit D₂O aufgearbeitet. NMR: kein 5ct (Nachweisgrenze 5 %), 25t zu >95 % deuteriert, etwa 5 % 24c und 24t. GC: 50.4 mg (0.260 mmol) 25t, 2.3 mg (0.012 mmol) 24c und 24t zusammen, 2.0 mg (0.010 mmol) 26. Weitere 1.0 g (0.14 mol, 100 Stücke) Lithium wurden aus einem zweiten Schlenkkolben über ein Kern-Kern-Übergangsstück zugegeben (Arbeiten unter Argon), nachdem auf -60°C aufgewärmt worden war. Nach 2 h Zugabe von D₂O, sehr rasches Abfiltrieren, übliche Aufarbeitung. NMR: 24c und 24t zu >95 % deuteriert. GC: 13.2 g (0.068 mmol) 24c, 95.3 mg (0.491 mmol) 24t, 6.1 mg (0.031 mmol) 26, kein 25t. Gesamtausbe. 0.872 mmol, 88 %.

Vorheriger Halogen-Metallaustausch führte ebenfalls zur Ringöffnung durch Lithium: 266.0 mg (0.974 mmol) 5ct in 10 ml THF

wurden mit 1 ml einer 1.6 m n-Butyllithium-Lösung umgesetzt (schwache orange Farbe) und nach Zugabe von 0.7 g (0.1 mol, 100 Stücke) Lithium auf -60°C gekühlt; 2 h Rühren, Protonieren, übliche Aufarbeitung: 55.3 mg (0.285 mmol) 24c, 86.7 mg (0.445 mmol) 24t, 11.4 mg (0.058 mmol) 26, kein 25t. Gesamtausb. 0.788 mmol, 81 %.

c) 5cc und Lithium

Analoge Umsetzung zu 5ct (1 mmol Ansatz) -60°C , 150 Stücke Lithium, Protonieren nach 2 h. GC: 0 % 24c, 25 % 24t, 14 % 25t, 61 % 26 und 25c zusammen, Ausb. 75 %.

d) 25 und Lithium oder Lithiumnaphthalid

568 mg (2.93 mmol) 25t und 0.7 g (0.1 mol, 150 Stücke) Lithium in 15 ml THF wurden 3 h bei -60°C gerührt. 5 ml wurden entnommen und 30 min bei 20°C gehalten (schnelle Farbvertiefung von orange nach tiefrot). Aufarbeiten mit D_2O führt zu deutlicher Gasentwicklung, Knallgasprobe positiv. NMR: 24t zu 95 % deuteriert, 26 nicht sicher zu identifizieren. GC: 88.5 % 24t, 3 % 24c, 4 % 25t, 4.5 % 26. MS: 22 % m/e = 194, 64 % m/e = 195, 14 % m/e = 196; bei 24t ist $\text{M}^+ = 194$, Basispeak, $\text{M}^+ - 1$ hat rel. Intensität 50 %. Die verbleibende Lösung wurde bei -60°C mit D_2O aufgearbeitet. NMR: nur 26, dideuteriert zu 95 %; GC: 0.5 % 24t, 4 % 25t, 93.5 % 26; MS: 95 % dideuteriertes 26, 5 % monodeuteriert. Gesamtausb. nach Destillation: 505 mg (2.59 mmol, 88 %).

Umsetzung von Lithiumnaphthalid mit 25t oder 25c führte ebenfalls zur Bildung von 24t bei Raumtemp., daneben 26 in Abhängigkeit vom Überschuß Naphthalid.

e) 5 und Lithiumnaphthalid

5ct bei -60°C und bei -20°C ergab nach Zutropfen von Lithiumnaphthalid ausschließlich 25t (GC). Entsprechend 5cc ausschließlich 25c. Zur Reaktion von 5ct bei 20°C siehe Seite 37. Ausb. bei einem Raumtemperaturversuch: 75 % (aus 5ct). - Die hier beschriebenen Versuche wurden mit 1 mmol 5 in 5 ml THF mit 5 ml 1.2 m (6.0 mmol) Lithiumnaphthalid-Lösung in THF durchgeführt und nach der Verhältnismethode ¹³² gaschromatographisch ausgewertet. - 5cc und Lithiumnaphthalid bei 20°C : nach 10 s 18 % 24 und 82 % Gemisch aus 25c und 26, nach 5 min 47 % 24 und 53 % Gemisch aus

25c und 26. Setzte man 5ct zunächst mit 1.5 ml 1.5 m n-Butyllithium-Lösung (2.25 mmol) um (Bildung von 6ct) und gab dann Lithiumnaphthalid zu, hatten sich nach 5 min gebildet: 30 % 26, 36 % 25t und 34 % 24. Entsprechend aus 5cc über 6cc nach 5 min: 59.5 % Gemisch aus 25c und 26, 5.5 % 25t, 35 % 24.

f) 5ct und Magnesium und Natrium

0.49 g (1.8 mmol) 5ct in 16 ml THF wurden mit 0.72 (30 mmol) Magnesiumspänen (Merck) bei -20°C umgesetzt. Nach 10 h wurde auf $+20^{\circ}\text{C}$ aufgewärmt; nach weiteren 8 h wurde die dunkelbraune Reaktionslösung protoniert und wie üblich aufgearbeitet; Dest. lieferte 251 mg (1.3 mmol, 72 %) 25t, laut GC frei von 24 und 26. Aufarbeiten mit D_2O führte zum Einbau von 0.95 D (NMR).

233 (0.854 mmol) 5ct wurden in 10 ml THF bei -80°C mit 0.5 g (22 mmol) Natrium, geschnitten in 20 Stücke, 3 h gerührt. Ziehen einer Probe und Aufarbeiten mit D_2O zeigte, daß bereits vor dem Deuterieren die gesamte Substanz protoniert worden war; laut NMR und GC reines 25t, frei von Verunreinigungen und den sonstigen Reaktionsprodukten. Aufwärmen der Reaktionslösung auf -60°C , Zugabe weiterer 1.0 g (44 mmol, 100 Stücke) Natrium und Rühren für 3 h brachte keine nachweisbare Folgereaktion. Gesamtausb. 156 mg (0.803 mmol, 94 %) 25t.

6. Umsetzung von Z,E-7 und E,E-7 mit Lithium, Kalium und Lithium-naphthalid

a) E,E-7 und Lithium

4 ml 1.5 m (6.0 mmol) n-Butyllithium-Lösung wurden bei 0.001 mm vom Lösungsmittel befreit; Zugabe von 0.97 g (5.0 mmol) 24t (gelöst in 5 ml THF) durch den Stickstoffhahn (vgl. S. 103) erzeugte schlagartig die rote Farbe von E,E-7. NMR-spektroskopisch wurde die Vollständigkeit der Umsetzung überprüft, alle Signale waren gut aufgelöst. Nach Zugabe von 1.0 g (0.14 mol, 200 Stücke) Lithium wurde 4d gerührt; bereits nach 2 - 3 h war eine deutliche Farbvertiefung zu erkennen (s. Seite 71). Im NMR-Spektrum waren die Signale von E,E-7 verschwunden; die THF-Banden waren deutlich verbreitert. Protonierung

brachte laut GC nur 24c und 24t (Verhältnis 3:97) aber kein 26, Nachweisgrenze 0.5 o/oo.

Die Anion-Lösung ergab ein starkes ESR-Signal, jedoch ohne Feinstruktur. In einem anderen Experiment wurde 5ct-d₁₀ (0.28 g, 1.0 mmol) in 5 ml THF mit 1.0 g (0.14 mol, 100 Stücke) Lithium 30 min bei -78°C umgesetzt. Über angesetzte Schliffe konnte die Lösung direkt in ein Quarz-Röhrchen zur ESR-Messung umgefüllt werden. Durch Eintauchen der gesamten Apparatur in das Vorratsgefäß eines Ultrakryostaten UK 80 D war es möglich, das Umfüllen bei -78°C vorzunehmen, ohne daß die Lösung sich erwärmte. Einfrieren mit flüss. Stickstoff und Abschmelzen ergab die verwendete Probe. Wiederum zeigte das ESR-Spektrum nur eine Linie ohne Aufspaltung, ebenso nach Auftauen auf Raumtemperatur, Scan Range jeweils 50 G. Herrn Dr. Winkler, Technische Universität München, sei für die Aufnahme der Spektren an dieser Stelle nochmals gedankt.

b) E,E-7 und Kalium

Wurde nach der Umsetzung von 24t mit n-Butyllithium (wie oben beschrieben) nicht Lithium sondern Kalium (1.0 g, 25 mmol, 50 Stücke) zugegeben, wurden nach 1 d Rühren 0.8 g (4 mmol, 80 %) eines Öls durch Aufarbeiten mit D₂O isoliert, das laut GC 34 % 24 und 66 % 26 enthielt. ¹H-NMR: Bei δ = 2.0 und 2.6 schlecht aufgelöstes Triplett bzw. Dublett (J = 8 Hz), deutete auf die Bildung von 1,2,3-Trideutero-1,3-Diphenylpropan hin. MS: m/e = 199 bestätigte das; 24t war zumindestens 85 % monodeutert.

c) E,E-7 und Lithiumnaphthalid

Zutropfen von 1 ml einer 1.0 m (1 mmol) Lithiumnaphthalid-Lösung in THF zu 2 mmol E,E-7 in 4 ml THF (aus 0.39 g 24t und 2.5 mmol n-Butyllithium) führte bei jedem Tropfen zum sofortigen Verschwinden der grünen Farbe des Naphthalin-Radikalanions. Aufarbeiten mit H₂O, GC: 18 % 26 und 82 % 24.

H) Reaktionskinetische und thermodynamische Untersuchungen mit 7

a) Deprotonierung der Propene 24

Die nachstehenden Versuche wurden jeweils mit 0.4 g (2 mmol) 24 in 2 ml THF durchgeführt, wenn nicht anders vermerkt. Durch Deuterierung wurde die Umsetzung zum Anion 7 bestimmt (NMR); Ausb. zwischen 0.35 und 0.4 g (88 - 100 %).

24 und n-Butyllithium bei 20°C

Zugabe von 24t zu 2.5 mmol n-Butyllithium (im Vakuum) führte zu starker Erwärmung und sofortiger Rot-Färbung; > 95 % D-Einbau bei Deuterierung nach 20 s. GC: 24c : 24t = 3 : 97; identische Ergebnisse mit 24c.

24 und n-Butyllithium bei -50°C

Umsetzung wie oben ergab eine völlig farblose Lösung, die sich erst im Laufe von Minuten rötlich färbte. Zugabe von 1 ml HMPT/1 ml THF verursachte schlagartige Rotfärbung (s.u.).

24c und Lithium-N-isopropyl-N-cyclohexylamid (Li ICA) bei -45°C

Nachdem Versuche mit 5ct und Lithium gezeigt hatten, daß das gesuchte Z,E-7 selbst bei -47°C noch einige Zeit stabil sein mußte, wurden 3 ml einer 1.0 m Li ICA-Lösung in THF (s. Seite 103) auf -45°C gekühlt. Zutropfen von 0.4 g (2 mmol) 24c verursachte eine sich rasch vertiefende weinrote Färbung. D₂O nach 5 min zeigte vollständige Umsetzung (>95 % D) an. Isomerenverhältnis 24c : 24t je nach Protonierungsmittel 4 : 6 (CF₃CO₂H, HCl/THF) oder tiefer; Aufwärmen auf Raumtemp. und Protonieren lieferte wieder das 3 : 97 Verhältnis von oben.

24c und n-Butyllithium in THF/HMPT bei -45°C

Für die kinetischen Untersuchungen wurden 176 mg (0.90 mmol) 24c in 0.5 ml THF zu 1.1 mmol n-Butyllithium bei -45°C gegeben (vgl. S. 141). Eine Mischung aus 1 ml HMPT und 0.5 ml THF ließ man über die gekühlte Kolbeninnenwand langsam zufließen. Laut NMR (beim Aufarbeiten mit D₂O) war die Umsetzung nach 5 min vollständig.

b) ^1H -NMR-Spektrum von Z,E-7

Das auf Seite 47 abgebildete Spektrum wurde zu Beginn einer Isomerisierungskinetik gemessen. Der übliche Ansatz war wie folgt: Aus 0,226 ml einer 2,22 m n-Butyllithium-Lösung in Hexan (0,50 mmol) und 78 mg (0,55 mmol) N-Isopropyl-N-cyclohexylamin und 0,5 ml THF- d_8 wurde (vgl. Seite 103) eine 1,0 m Li ICA-Lösung in THF- d_8 hergestellt. 87 mg (0,45 mmol) 24c wurden nach Kühlen auf -45°C zugetropft (eine Spritze, mit der zuvor 24c aufgezogen worden war, wurde wieder geleert aber nicht ausgewaschen, gewogen und mit 87 mg 24c gefüllt; die beim Zugeben in der Spritze verbleibende Menge 24c war dadurch berücksichtigt).

Die weitere Durchführung sei kurz geschildert: Nach 5 min wurde der Kolben in flüss. Stickstoff eingefroren, auf 0,001 mm evakuiert und rasch in dem Vorratsgefäß eines auf -60°C gekühlten Kryostaten untergetaucht. Ein Kern-Kern-Übergangsstück, das um $\sim 120^\circ$ gebogen war, verband den Kolben mit einer Hülse, an die ein NMR-Rohr angeschmolzen war. Nach 20 min mit gelegentlichem Umschütteln wurde das NMR-Rohr durch entsprechendes Umschütten zu etwa 4 cm gefüllt. - Die Verwendung von Reagenzglasklammern gestattete es, alle Operationen so durchzuführen, daß die gesamte Apparatur im Kühlbad eingetaucht blieb. - Rasches Überführen des NMR-Rohrs in ein Standard-Dewar-Gefäß (gefüllt mit Aceton/Trockeneis, abgedeckt mit Aluminiumfolie) und Abschmelzen an einer Verengung ergab ein Röhrchen, auf das von oben der Spinner des NMR-Geräts aufgeschoben werden konnte. Die Justierung des Spinners konnte nur durch rasches Herausnehmen und Wiedereintauchen des Röhrchens mit zwischenzeitlichem Anlegen an die Schablone erfolgen. Das Aceton wurde nun sehr schnell vom Röhrchen abgestreift; sofort anschließend wurde das Röhrchen in die NMR-Maschine eingeführt, deren Probenkopf auf die gewünschte Temperatur gekühlt war.

Parzeitige Erwärmung - was bei dem dünnwandigen NMR-Röhrchen sehr schnell vonstatten geht - ist strikt zu vermeiden, denn sie führt zur Umlagerung von Z,E-7 und würde die beabsichtigte Messung hinfällig machen.

¹H-NMR-Spektrum von Z,E-7-d₁₀

(S. Seite 49) 283 mg (1.00 mmol) 5ct-d₁₀ in 1.5 ml THF-d₈ wurden mit 0.1 g (14 mmol, 100 Stücke) Lithium 3 h bei -60°C gerührt. Abfüllen der Probe wie oben; das Kern-Kern-Verbindungsstück enthielt zusätzlich eine eingeschmolzene Fritte zum Abfiltrieren des nicht-umgesetzten Lithiums. (Am anders konstituierten Probenkopf des A-60-NMR-Geräts, wo dieses Spektrum gemessen wurde, war kurzzeitige Erwärmung der Probe nicht zu vermeiden, deshalb bereits deutliche Umlagerung).

¹H-NMR-Spektrum von 2-Deutero-1,3-Diphenylallyllithium

Darstellung bei 20°C wie unter a) beschrieben mit THF-d₈ und 24-t-d₁; eine Probe nur mit n-Butyllithium, eine zweite mit Li ICA.

Es wurde eine Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen von H-1 und H-3 mit der Temperatur und dem Solvens festgestellt. Im folgenden sind aufgeführt die δ -Werte der rechten Linie von H-1- und H-3 in E,E-7, jeweils bei +27°C und bei -33°C (in ppm): in reinem THF 4.500, 4.525; in THF/Amin 4.517, 4.450; in THF/HMPT 4.558, 4.550; in THF/HMPT/Amin 4.567, 4.567; in THF/Azakrone/Amin 4.458, 4.475. Inwieweit die Veränderungen mit der Temperatur signifikant sind, muß dahingestellt bleiben, bei einem Gerät, das nur auf 3 Hz = 0.05 ppm genau registriert. - Bei THF/Amin war die Verschiebung jedoch einigermaßen reproduzierbar und könnte auf einen Ionenpaar-Effekt deuten.

c) Kinetische Messungen und Auswertung ¹⁴⁶

Bei der Isomerisierung Z,E-7 → E,E-7, die ohne nachweisbare Nebenreaktionen ablief, ließen sich im NMR-Spektrum die allylischen Protonen an C-1 und C-3 beider Isomere getrennt beobachten und somit gut zur kinetischen Untersuchung verwenden (s. Abb. 1, Seite 47).

Für die nach 1. Ordnung verlaufende Umlagerung Z,E-7 → E,E-7 lautet die integrierte Form des Zeitgesetzes

$$(8) \quad k_1 t = 2.303 \log \frac{[\underline{Z}, E-7]_0}{[\underline{Z}, E-7]}$$

wobei $[\underline{Z}, E-7]$ die Konzentration von $\underline{Z}, E-7$ zur Zeit t und $[\underline{Z}, E-7]_0$ die Konzentration von $\underline{Z}, E-7$ zur Zeit $t = 0$ bedeutet. $[\underline{Z}, E-7]_0$ ist gleich der Konzentrationen der beiden Allylanionen zu jeder Zeit t .

Proben, die nach S. 144 bereitet worden waren, wurden über drei Halbwertszeiten hinweg im NMR-Gerät gelassen und pro Halbwertszeit mindestens fünfmal vermessen. Als Beispiel seien die Meßwerte und die zur Auswertung nötigen Umrechnungen der Kinetik bei -43°C in Tabelle 8 wiedergegeben.

Die Auftragung des logarithmischen Verhältnisses $\log [\underline{Z}, E-7 + E, E-7] / [\underline{Z}, E-7]$ gegen t führte zu einer Geraden, s. Abb. 8, deren Steigung m , multipliziert mit dem Faktor $2.303/60$, die RG-Konstante ergab:

$$k_1(-43^\circ\text{C}) = \frac{0.301 \cdot 2.303}{22.5 \cdot 60} \text{ s}^{-1} = 5.13 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Obwohl das einzelne Maschinenintegral mit einem Fehler von 10 - 20 % behaftet ist, wurde durch die Quotientenbildung und die genügend große Zahl der Meßpunkte eine Bestimmung des k -Werts möglich, dessen Fehler unter 5 % lag (die Steigung m wurde so geändert, daß Maximalwerte von m erhalten wurden, die visuell als falsch zu erkennen waren - damit konnte der relative Fehler berechnet werden). Die Abweichung der beiden letzten Meßpunkte in Abb. 8 könnte durch die sich so bemerkbar machende Rückreaktion $E, E-7 \rightarrow \underline{Z}, E-7$ verursacht sein. Der relative Fehler der Einzelmessung wird jedoch in diesem Konzentrationsbereich sehr groß.

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen finden sich auf Seite 50 - 52.

Für den Meßpunkt bei -49°C wurden 0.81 mmol LiICA verwendet. Beim Versuch mit Kryptofix 211 wurden 0.45 mmol $\underline{Z}, E-7$ in 0.3 ml THF- d_8 und 173 mg (0.60 mmol) Kryptofix (in 0.2 ml THF- d_8) bei -45°C zusammengegeben; sofortiger Niederschlag.

t (min)	<u>Z,E-7</u>	<u>E,E-7</u>	<u>Z,E-7+E,E-7</u>	$\frac{\underline{Z,E-7+E,E-7}}{\underline{Z,E-7}}$	$\log \frac{\underline{Z,E-7+E,E-7}}{\underline{Z,E-7}}$
7	47.2	14.5	61.7	1.307	0.116
11	41.5	18.9	60.4	1.455	0.163
15	37.7	24.0	61.7	1.637	0.214
19	36.4	27.4	63.8	1.753	0.244
23	30.5	30.8	61.3	2.010	0.303
27	25.1	35.8	60.9	2.426	0.385
31	24.6	39.4	64.0	2.602	0.415
35	23.1	42.1	65.2	2.823	0.451
39	18.3	44.7	63.0	3.443	0.537
43	15.8	47.5	63.3	4.006	0.603
47	14.7	48.3	63.0	4.286	0.632
51	13.0	50.3	63.3	4.869	0.687
55	12.1	51.9	64.0	5.289	0.723
59	11.1	52.2	63.3	5.703	0.756
63	11.6	59.4	71.0	6.121	0.787

Tabelle 8: Meßwerte (Flächenintegrale) der Kinetik der Umlagerung Z,E-7 → E,E-7 in THF-d₈ bei -43°C.

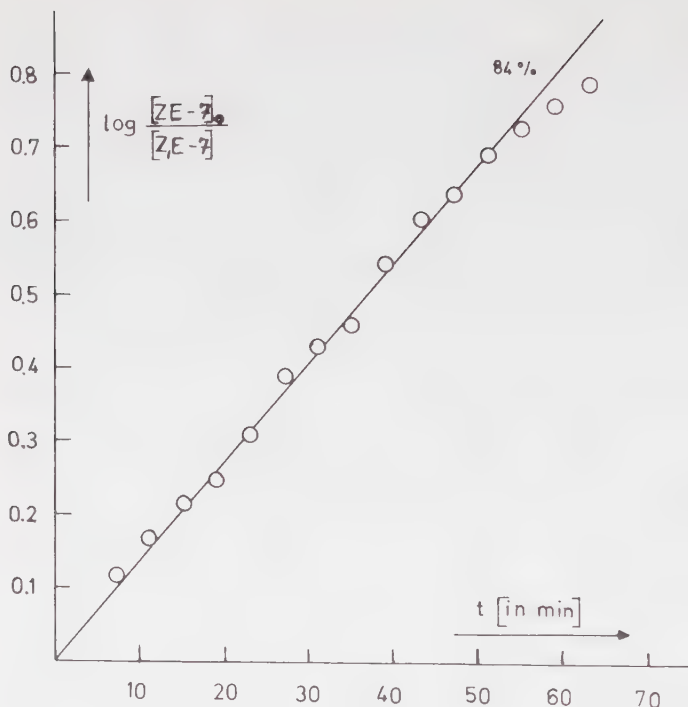


Abb. 8: Kinetik der Isomerisierung Z,E-7 → E,E-7 in THF-d₈ bei -43°C

Beim Versuch mit Tetramethyl-16-Azakrone-4 wurde entsprechend mit 170 mg (0.60 mmol) Azakrone in 0.2 ml THF-d₈ gearbeitet; bei -45°C ebenfalls Niederschlag, der sich bei -30°C innerhalb von 45 min auflöste. Beim Versuch mit THF/LiICA/HMPT wurden 194 mg (1.00 mmol) 24c mit 1.2 mmol LiICA in 0.50 ml THF-d₈ deprotoniert und mit 860 mg (4.8 mmol, 0.84 ml) HMPT in 0.34 ml THF-d₈ versetzt.

Zum Versuch mit THF-d₈/HMPT s. Seite 143.

Aktivierungsparameter ¹⁴⁷

Aus den k-Werten von Tab. 4, Seite 50, ließen sich die Akti-

vierungsenergie und der Stoßfaktor $\log A$ nach Arrhenius bestimmen (k in s^{-1} , E_A in cal, T in Grad Kelvin).

$$(9) \quad \log k = \log A - E_A / 4.576 \cdot T$$

Die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ und die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ ließen sich aus der Eyring-Gleichung ermitteln.

$$(10) \quad \log \frac{k}{T} = \log \frac{K_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{4.578} - \frac{\Delta H^\ddagger}{4.576 \cdot T}$$

(K_B = Boltzmann-Konstante, h = Plancksches Wirkungsquantum)
Für die freie Enthalpie der Aktivierung $\Delta G^\ddagger$ gilt:

$$(11) \quad \Delta G^\ddagger = -RT \cdot 2.303 \log \frac{k_1 \cdot h}{K_B \cdot T} \text{ (cal/mol)}$$

Bei der Auftragung von $\log k$ gegen $1/T$ bestimmt man graphisch aus der Steigung α E_A nach Gleichung (12) und bei der Auftragung von $\log k/T$ gegen $1/T$ entsprechend über die Steigung β $\Delta H^\ddagger$ nach Gleichung (13).

$$(12) \quad E_A = -4.576 \cdot \alpha \text{ (cal/mol)}$$

$$(13) \quad \Delta H^\ddagger = -4.576 \cdot \beta \text{ (cal/mol)}$$

Aus (10) folgt für $\Delta S^\ddagger$ Gleichung (14)

$$(14) \quad \Delta S^\ddagger = 4.576 \cdot (\log k - 10.32 - \log T) + \frac{\Delta H^\ddagger}{T} \text{ (Cl)}.$$

Tabelle 9 zeigt die RG-Konstanten und die zur Umrechnung nötigen Daten bei den Kinetiken mit LiICA in THF- d_8 .

Temp. K	$10^3 \frac{1}{T}$	$10^4 k \text{ s}^{-1}$	$-\log k$	$-\log \frac{k}{T}$
218	4.587	0.624	4.205	6.543
224	4.464	1.70	3.770	6.120
225	4.444	2.12	3.678	6.030
230	4.348	5.13	3.290	5.652
233	4.292	7.70	3.114	5.481
236	4.237	14.4	2.854	5.227

Tabelle 9: Meßwerte und Umrechnungen bei der Isomerisierung
Z,E-7 $\rightarrow$ E,E-7

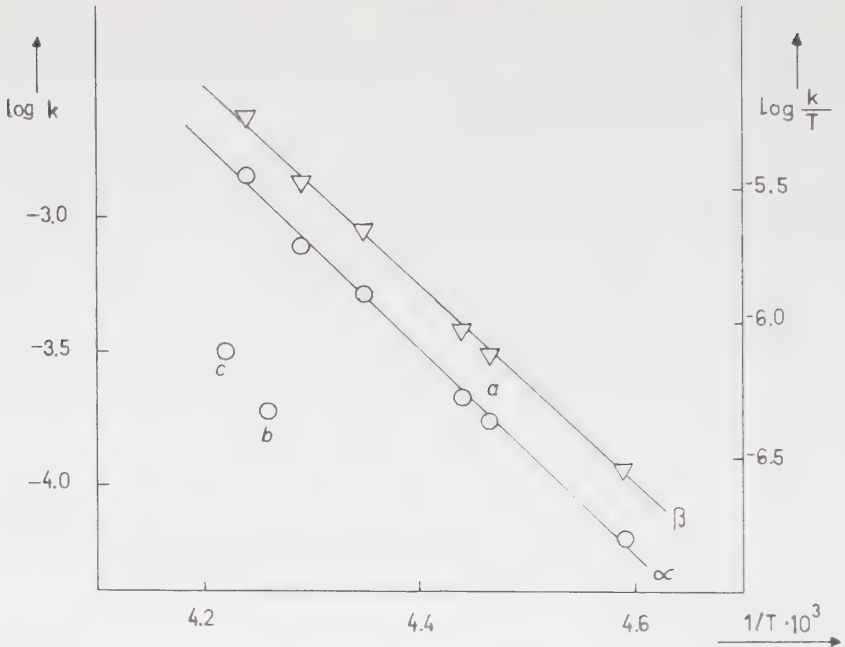


Abb. 9: Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten der Isomerisierung $\underline{Z,E-7} \rightarrow \underline{E,E-7}$; α $\log k$ gegen $1/T$; β $\log k/T$ gegen $1/T$. Punkt a mit 0.6 Moläquivalenten Überschuß an LiICA, Punkt b unter Zusatz von HMPT, Punkt c mit n-Butyllithium in THF- d_8 /HMPT.

Abb. 9 zeigt die Auftragung von $\log k$ gegen $1/T$ bzw. von $\log k/T$ gegen $1/T$. Mit $\alpha = -3.85 \cdot 10^3$, bzw. $\beta = -3.77 \cdot 10^3$ berechnen sich die Aktivierungsparameter wie folgt:

$$E_A = -4.576 \cdot \alpha = 4.576 \cdot 3.85 \cdot 10^3 = 17.6 \text{ (kcal/mol)}$$

$$\Delta H^\ddagger = -4.576 \cdot \beta = 4.576 \cdot 3.77 \cdot 10^3 = 17.3 \text{ (kcal/mol)}$$

$\log A$, $\Delta S^\ddagger$ und $\Delta G^\ddagger$ (bei -40°C) erhält man nach Gleichung (9), (14) und (11).

$$\log A = -3.114 + \frac{17618}{4.576 \cdot 233} = 13.41$$

$$\Delta S^\ddagger = 4.576(-3.114 - 10.32 - 2.367) + \frac{17252}{233} = 1.7 \text{ Cl}$$

$$\Delta G^\ddagger_{(-40^\circ\text{C})} = -4.576 \cdot 233 \cdot \log \frac{7.7 \cdot 6.62 \cdot 10^{-15}}{1.38 \cdot 233} = 16.9 \text{ kcal/mol}$$

Fehlerbetrachtung

Ein schwerwiegender Nachteil dieser Messungen liegt in der mangelnden Temperaturkonstanz während der Messung. Zu Beginn und am Ende jeder Kinetik wurde die Temperatur gemessen; die angegebenen Reaktionstemperaturen sind jeweils der Mittelwert dieser Messungen. Die vom Hersteller angegebene Temperaturkonstanz von $\pm 1^\circ\text{C}$ wurde dabei immer erreicht; mit anderen Worten, die Temperatur änderte sich während der Messung um max. zwei $^\circ\text{C}$; bei anderen Tieftemperaturversuchen wurden gelegentlich sogar noch stärkere Schwankungen festgestellt.

- Vor allem dem Wert der Aktivierungsentropie kann deshalb keine besondere Signifikanz zukommen.

d) Gleichgewichtsmessungen

Um der geringen Empfindlichkeit am A-60 Rechnung zu tragen, wurden die Gleichgewichtsmessungen mit dem 2-Deutero-1,3-diphenylallyllithium (s. Seite 145) durchgeführt. Trotzdem ergaben sich so nur überschlagsmäßige Werte für K^{148} . Nach Inbetriebnahme des XL-100 wurden die Messungen deshalb wiederholt, Ergebnisse s. Seite 54.

Nach van't Hoff gilt für den Enthalpieunterschied in einem Gleichgewicht Beziehung (15).

$$(15) \quad \Delta H = -RT \ln K$$

Bei der Auftragung von $\ln K$ gegen $1/T$ wurde eine Gerade erhalten, deren Steigung $\gamma = -\Delta H/R = 644.4 \text{ K}^{-1}$ war (s. Abb. 10). Daraus folgt:

$$\Delta H = -644.4 \cdot 1.987 \text{ cal/mol} = -1.28 \text{ kcal/mol.}$$

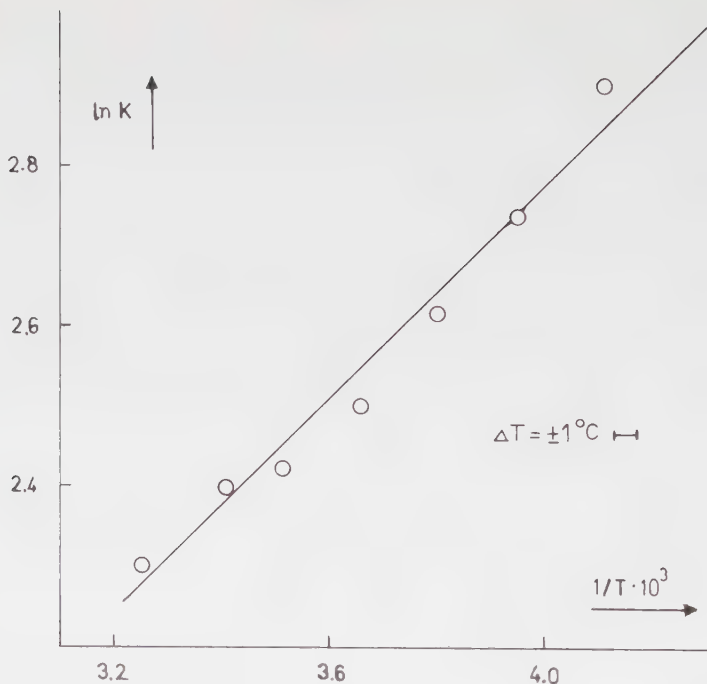


Abb. 10: Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten $K = E, E-7/Z, E-7$ in THF- d_8 von der Temperatur.

In Abb. 10 sind die Abweichungen der Temperatur von $\pm 1^\circ\text{C}$ als Intervall eingezeichnet. Die gleichen Intervalle gelten auch bei Abb. 8, wurden dort aber der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die K-Wert-Messungen mit den anderen verwendeten Lösungsmittel-Gemischen bei 20°C brachten innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Wert wie in Tab. 5 angegeben (11.0).

e) Linienform-Analyse

Die chemischen Verschiebungen der austauschenden Protonen sowie die Gleichgewichtskonstante waren bekannt (s. Seite 57). Aus dem Spektrum von 7 in THF/Amin bei $+20^\circ\text{C}$ wurde die Relaxationszeit $T_{2\text{eff}} = 0.1 \text{ s}$, in THF/HMPT bei $+40^\circ\text{C}$ $T_{2\text{eff}} = 0.15 \text{ s}$

ermittelt, unter Verwendung der Gleichung $T_{2\text{eff}} = 1/\pi \cdot \delta$ (δ = Linienbreite bei halber Signalhöhe)¹⁴⁹. Die deutliche Verschärfung der Linien beim Erwärmen von 20°C auf 40°C in THF/HMPT muß auf einem Viskositätseffekt beruhen; deshalb war es nicht sinnvoll, hier ebenfalls $T_{2\text{eff}}$ bei 20°C zu bestimmen.

Bei den stark verrauschten Spektren und den kleinen Intensitäten der Signale von Z,E-7 sind Fehler von 50 % bei der Zuordnung experimenteller und berechneter Linienformen durchaus möglich. Der Unterschied der Geschwindigkeiten in den beiden Systemen liegt aber außerhalb der Fehlergrenze und konnte somit rechnerisch reproduziert werden.

I) Oxydation von 7

a) Umsetzungen bei Raumtemperatur

1.94 g (10.0 mmol) 24t in 10 ml THF wurden mit n-Butyllithium zu E,E-7 umgesetzt (vgl. Seite 143). Zugabe dieser Lösung zu einem der folgenden Oxidationsmittel oder umgekehrte Zugabe-richtung brachte jeweils den gleichen Reaktionsverlauf.

Oxidationsmittel: 7.1 g (15 mmol) Quecksilber-I-chlorid in 10 ml THF suspendiert; 4.1 g - 5.4 g (15 - 20 mmol) Quecksilber-II-chlorid in 10 ml THF gelöst; 3.1 g (15 mmol) Jod in 10 ml THF; 2.5 g (20 mmol) Nitrobenzol in 10 ml THF. Reaktionsverlauf: Beim Mischen der Reaktanden verschwand die rote Farbe von 7 schlagartig, leichte Erwärmung. Mit Hg_2Cl_2 : Schwarzfärbung durch ausgefallenes Quecksilber; mit HgCl_2 : gelblicher bis grünlicher Niederschlag, der beim Übergießen mit konz. Ammoniak schwarz wurde (Kalomel-Probe); durch überschüssiges Jod: braune Jod-Farbe; mit Nitrobenzol: Entstehen einer schmutzig-braunen Farbe (Nitrobenzol-Radikalanion oder Zersetzungsprodukte). Nach üblicher Aufarbeitung (Nitrobenzol im HV abdestillieren) wurde das Tetraphenylhexadien 3tt jeweils quantitativ erhalten, (1.85 - 1.91 g, 4.8 - 5.0 mmol, 96 - 100 %), laut NMR und IR frei von Verunreinigungen. 3tt kristallisierte beim Einrotieren weitgehend. (Zum Iso-

meren 3ct s. u.). Bei einzelnen Chargen wurden durch Umkristallisieren die Diastereomeren von 3tt getrennt und durch NMR sowie Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert.

Mit Quecksilber-II-bromid und 1,2-Dibromethan entstand zwar auch das Dimere 3tt (NMR), in der Hauptsache aber andere, offensichtlich mehrere nicht näher untersuchte Produkte; das Verschwinden der Farbe von 7 trat jedoch wiederum augenblicklich ein.

b) Umsetzungen bei -67°C und -82°C

Mit Nitrobenzol: 388 mg (2.00 mmol) 24c wurden mit 4 mmol LiICA in 10 ml THF bei -45°C in der üblichen Weise zu Z,E-7 umgesetzt (s. Seite 143). Der Schlenkkolben war wieder durch ein Kern-Kern-Übergangsstück mit einem zweiten Kolben verbunden, in dem 1.23 g (10.0 mmol) Nitrobenzol in 10 ml THF gelöst waren. - Nach 5 min wurde die gesamte Apparatur auf -67°C bzw. -82°C gekühlt und die Anionlösung in die Nitrobenzol-Lösung gegossen. Produktverteilung s. Seite 78.

Mit Jod: Wie oben, 2.58 g (10.0 mmol) Jod in 10 ml THF; während des Zugabens erstarrte die Anionlösung bereits zu einer hellgelben Masse; nach Aufarbeiten zeigte das NMR nur etwa 40 % Umsatz an; Produktverteilung s. Seite 78.

Mit Quecksilber-II-chlorid: Wie oben, 2.72 (10.0 mmol) Quecksilber-II-chlorid in 10 ml THF; Produktverteilung s. Seite 78.

c) Isolierung der isomeren 1,3,4,6-Tetraphenylhexadiene-(1,5) (3)

Aus 2.91 g (15.0 mmol) einer 20 : 80 Mischung aus 24t und 24c wurde wie oben das Gemisch der Anionen 7 hergestellt und bei -82°C mit Nitrobenzol oxidiert. Nach Aufarbeiten und Abdestillieren von Nitrobenzol (und Folgeprodukten des Radikalanions) verblieben 2.83 g (7.33 mmol, 98 %) 3 als gelbliches Öl, aus dem in Pentan 1.87 g (4.85 mmol, 65 %) 3tt ausfielen. Die verbleibenden 940 mg wurden an einer $15 \cdot 2.7$ cm Aluminiumoxid-Säule (Woelm, neutral) mit Chloroform chromatographiert. Fr. 1 - 4 (500 ml) enthielten 70 mg (0.36 mmol,

2.4 %) 24c+24t, Fr. 5-9 (250 ml) enthielten 800 mg (2.07 mmol, 28 % bezogen auf Monomeres) 3 (cis,trans-Isomere); die weiteren Fraktionen 10 - 24 eluierten etwas 3tt und restliches Nitrobenzol, zusammen 40 mg. Aus den Fraktionen 5 - 9 wurden weitere 420 mg (1.09 mmol, 15 %) 3tt durch Kristallisation (Pentan) isoliert. Die 380 mg 3 wurden durch PSC (5 Platten, Petrolether: Ether = 95 : 5, 1mal Entwickeln) in drei Fraktionen aufgetrennt; die obere Fraktion ($R_f = 0.63$) bestand aus 3cc (65 mg, 0.17 mmol, 2.3 %), die mittlere aus 225 mg (0.58 mmol, 7.7 %) 3ct ($R_f = 0.52$), die untere aus 45 mg (0.12 mmol, 1.6 %) 3tt, ($R_f = 0.45$). Die R_f -Werte hängen sehr empfindlich vom % Gehalt Ether im Laufmittel ab.

cis,trans-1,3,4,6-Tetraphenylhexadien-(1,5) 3ct

Farbloses Öl, Diastereomerengemisch.

IR (CS_2): 3080, 3060, 3035, 1130 (breit), 1070, 1026, 976, 952 (HC=CH, out of plane), 781, 760, 749, 694 cm^{-1} .

1H -NMR: s. Seite 77.

UV(Dioxan): $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 253 (4.42)$, sehr schwach ausgeprägte Schultern bei 261 (4.38), 266 (4.31), 272 (4.17), 290 (3.52); 294 (3.20).

(c,t Dim) 4.171 mg Substanz, 14.178 mg CO_2 , 2.610 mg H_2O

$C_{30}H_{26}$ (386.5) Ber. C 93.22 H 6.78
Gef. C 92.77 H 7.00

cis,cis-1,3,4,6-Tetraphenylhexadien-(1,5) 3cc

Schwach gelblicher Festkörper ohne definierten Schmelzpunkt, Diastereomerengemisch.

IR(CS_2): 3080, 3060, 3030, 2955, 2920, 2870, 1072, 1027, 914, 819, 762, 695 cm^{-1} .

1H -NMR: s. Seite 76.

UV(Dioxan): $\lambda_{\max}$ ($\log \epsilon$) = 247 (4.27), schwach ausgeprägte
Schultern bei 266 (3.99), 292 (2.65).

(DS51) 4.878 mg Substanz, 16.672 mg CO₂, 2.950 mg H₂O

C₃₀H₂₆ (386.5) Ber. C 93.22 H 6.78

Gef. C 93.28 H 6.77

Eine gaschromatographische Bestimmung der Isomerenverhältnisse gelang nicht. Auf der von Bieberbach^{52c} für 3tt benützten Säule (1 % SE-30, 1 m Stahlsäule bei 210°C) kamen die drei Isomeren als einheitlicher Peak; auf anderen Säulen war selbst 3 h nach Einspritzen der Substanz 3 kein Signal zu erkennen.

d) Viskositätsmessung

Ein Ostwaldsches Kapillarviskosimeter wurde durch Ansetzen von Schliffen für Arbeiten unter Inertgas vorbereitet.

Eichung: Dest. Wasser bei 24.0°C hatte eine Durchlaufzeit von 31.0 s (Mittelwert aus 5 Messungen); mit $\eta = 0.91$ cP für Wasser bei 24.0°C¹⁵⁰ konnten dann unbekannte Viskositäten gemessen werden.

Der Meniskus der luftempfindlichen Lösungen wurde durch einen leichten Stickstoffüberdruck über die Meßmarke gebracht. Die gesamte Apparatur tauchte in das Kühlbad eines Ultrakryostaten ein, der auf -67.0°C eingestellt war; nach Temperaturengleich (10 min) wurde ein am Viskosimeter angebrachter Dreiweghahn so geöffnet, daß Druckausgleich eintrat; die Zeit zum Durchströmen der Meßstrecke wurde je 5mal gemessen. Bei der Allylanion-Lösung betrug die mittlere Ausströmzeit 18.4 s, bei Nitrobenzol in THF 76.2 s, bei der Reaktionslösung mit den Radikalanionen und den Dimeren 91.4 s.

Zur Dichtemessung bei -67°C wurde ein (vorher mit Stickstoff gespülter) Meßkolben mit der jeweiligen Lösung gefüllt und auf -67°C gekühlt. Eine aufgesetzte Normschliffhülse war mit einer Serumkappe verschlossen, durch die mit einer Spritze

weitere Lösung zugegeben werden konnte, um die Volumenkontraktion auszugleichen. Hatte die Lösung bei -67°C die Meßmarke genau erreicht, wurde aufgetaut und durch Differenzwägung sowie durch das bekannte Volumen (5 ml) die jeweilige Dichte festgestellt.

Die Dichte der Anionlösung bei -67°C war $d = 0.9816$, der Nitrobenzol-Lösung $d = 1.0279$, der Radikalanion-Lösung $d = 0.9678$ (jeweils in g/ml).

Die zugehörigen Viskositäten waren: Allylanion-Lösung $\eta = 0.53$ cP, Nitrobenzol-Lösung 2.3 cP, Radikalanion-Lösung 2.6 cP.

J) Umsetzungen mit Quecksilber-Organyle

a) 4ct und Natriumborhydrid

6.40 g (14.9 mmol) 4ct wurden in 25 ml THF gelöst, mit flüss. Stickstoff eingefroren, auf 0.001 mm evakuiert und bei abgesperrter Pumpe wieder aufgewärmt. Dieses Entgasen wurde 2 - 3mal durchgeführt, danach wurde erneut eingefroren und nunmehr 1.05 g (27.8 mmol) Natriumborhydrid auf den gefrorenen Kolbeninhalt gegeben. Der Kolben wurde danach sofort wieder verschlossen und evakuiert. Auftauen der Mischung in einem Kältebad erlaubte es, die Umsetzung bei der gewünschten Temperatur unter völligem Sauerstoffausschluß durchzuführen.

Die Umsetzung verlief bei -70°C , -40°C und bei Raumtemp. weitgehend gleich. Es trat jeweils rasche Dunkelfärbung durch ausfallendes Quecksilber ein (2.03 g, 10.1 mmol, 68 %). Beim hydrolytischen Aufarbeiten entwich unter lebhaftem Sprudeln Wasserstoff (Knallgas-Probe). Bei säulenchromatographischem Auftrennen des Produktgemischs (Aluminiumoxid, Woelm, neutral) mit Petrolether und steigendem Ethergehalt wurden 1.34 g (6.91 mmol, 46 %) 25t (identifiziert durch NMR und GC) und 1.38 g (2.36 mmol, 16 %, bzw. 32 % bezogen auf Cyclopropan) 29 gewonnen (identifiziert durch NMR und Schmp.). Daneben wurden 40 mg (0.10 mmol, 0.7 % bzw. 1.4 % bezogen auf Cyclopropan) 3tt isoliert. - Die Produktverhältnisse

schwankten etwas mit der Temperatur (dieses Beispiel war ein Raumtemp.-Versuch, hierbei Gesamtausb. 79 %) und der Konzentration von 4ct. 3tt war bei einem -70°C Versuch mit Natriumbordeuterid nicht mehr nachzuweisen.

Eine vereinfachte Aufarbeitungsvariante bestand darin, nach Abtrennen des Borhydrids 12 h mit einem Äquivalent Quecksilber-II-chlorid in Ethanol zu rühren; 29 ging dabei quantitativ in 4ct über, das sich leicht durch Ausfällen aus Ethanol und Pentan abtrennen ließ. Verwendung von Dimethylformamid bei Raumtemperatur-Versuchen brachte keine wesentlich anderen Ergebnisse. Umsetzung mit Natriumbordeuterid erhöhte die Ausbeute an 3tt um einen Faktor von ~ 1.5 ; bei -40°C z. B. 75 mg (0.19 mmol, 0.6 % bzw. 1.2 %) 3tt aus 30.5 mmol 4ct. Das Hauptprodukt 25t war zu ~ 90 % deuteriert (NMR).

b) Thermolyse von 29

200 mg (0.34 mmol) 29 wurden in Substanz bei 0.001 mm auf 200°C erhitzt. Die zunächst klare, farblose Flüssigkeit schied langsam Quecksilber aus (Grau-Färbung). Die Reaktion war nach etwa 2 h beendet und lieferte 120 mg (0.31 mmol, 91 %) isomerenfreies 3tt und 58 mg (0.29 mmol, 85 %) Quecksilber. - Unterbrechen nach etwa 50 % Umsatz, Abtrennen des Quecksilbers und erneutes Erhitzen produzierte nunmehr erhebliche Mengen an 25t (etwa 50 %) und einen farblosen unlöslichen Festkörper, vermutlich ein Polymeres.

H) Zur Ringöffnung von Cyclopropylanionen

1. 1-Lithio-2,3-diphenylcyclopropan (6)

Es sei ein typisches Beispiel zur Darstellung und Umsetzung von 6ct beschrieben: 301 mg (1.10 mmol) 5ct in 5 ml THF wurden mit 1 ml einer 1.6 m (1.6 mmol) n-Butyllithium-Lösung (Hexan) umgesetzt (Erwärmung); eine schwach rötliche Färbung verschwand nach einigen Sekunden, die Lösung blieb orange. (Ganz reine,

frisch umkristallisierte Präparate zeigten dieses Phänomen nicht). Aufarbeiten mit H_2O lieferte ausschließlich 25t, Ausb. (GC) 190 mg (0.98 mmol, 89 %), mit D_2O war 24t zu >90 % deuteriert; vgl. dazu Seite 139. Carboxylierung eines entsprechenden Ansatzes führte in 85 % Ausb. zur cis,trans-2,3-Diphenylcyclopropansäure (s. Seite 135), die durch NMR, Schmp. und Misch-Schmp. mit authentischem Material identifiziert wurde. - Zur Umsetzung mit Quecksilber-II-chlorid s. Seite 120. 6cc wurde analog dargestellt und durch Protonierung und Deuterierung nachgewiesen.

Ringöffnungstendenz: Bereits Spuren von Ringöffnungsprodukten wären an der intensiven Farbe von 7 zu erkennen gewesen. Es konnte deshalb qualitativ untersucht werden, ob durch Zusatz bestimmter Lösungsmittel Ringöffnung eintrat oder nicht. 6ct (oder 6cc in wenigen Fällen) wurde wie oben hergestellt; es wurden 1 - 5 ml der angegebenen Lösungsmittel zugegeben (s. S. 92) und auf eine Farbänderung geachtet. Am Ausbleiben einer Farbänderung und am anschließenden NMR-spektroskopischen Nachweis von 25t und Fehlen von 24t ließ sich erkennen, daß 6 keinerlei Tendenz zur Ringöffnung besitzt. - Zur Reaktion mit Natrium s. Seite 141.

2. 1-Lithio-1-phenylmercapto-cis,trans-2,3-diphenylcyclopropan (35-Li)

355 mg (1.18 mmol) 35 in 10 ml THF wurden bei $0^\circ C$ mit 1 ml einer 1.6 m (1.6 mmol) n-Butyllithium-Lösung umgesetzt; nach 1 h wurde mit H_2O bzw. D_2O aufgearbeitet.

Fraktionierte Kristallisation aus Methanol lieferte 68 mg (0.18 mmol, 15 % bzw. auf Cyclopropan bezogen 30 %) 36 mit Schmp. 133 - $135^\circ C$. Aus der Mutterlauge kristallisierten 212 mg (0.70 mmol, 60 %) 35, Schmp. 89 - $91^\circ C$, (Schmp. Lit ⁹⁷: 90 - $91^\circ C$). Bei Deuterierung war 35 zu über 95 % an C-1 deuteriert, 36 enthielt 2D (MS).

Deuteriertes 35, Schmp. 88 - $90^\circ C$.

IR (Tetrachlorethylen): 2233 (C-D, sehr schwach) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.63$ und 2.85 (zweimal d, AB-System mit $J = 6.5$ Hz, H-2 und H-3), 7.11 (s, 5 aromat. H), 7.30 (s, 10 aromat. H).

3-(cis,trans-2,3-Diphenylcyclopropyl)-1,2-diphenylcyclopropan
(36) (Strukturvorschlag).

Farblose, faserige Nadeln mit Schmp. $135 - 136^\circ\text{C}$.

IR(KBr): $3080, 3060, 3020, 2990, 2910, 1810$ (Cyclopropan), $1600, 1492, 1442, 1350, 1070, 1020, 940, 912, 752, 690\text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$, bei 100 MHz : $\delta = 1.94$ (mc, 1 Ring-H), 2.42 (mc, 3 Ring-H), 6.9 (mc, 10 aromat. H), 7.4 (mc, 6 aromat. H), 7.8 (mc, 4 aromat. H).

UV(Dioxan): $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 225 (4.51)$ Schulter, $229 (4.52)$, $238 (4.41)$, $310 (4.35)$, $320 (4.45)$, $338 (4.34)$.

MS(70eV): $m/e = 384$ (100 %, M^+), 293 (34 %, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$), 193 (24 %, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}$ Allylkation), 191 (51 % $\text{C}_{15}\text{H}_{13}$, Cyclopropenylkation).

Hochauflösung: $\text{C}_{30}\text{H}_{24}$ (s. Seite 95).

(DS2b) 3.526 mg Substanz, 12.076 mg CO_2 , $2.030\text{ mg H}_2\text{O}$

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}$ (384.2) Ber. C 93.71 H 6.29

Gef. C 93.47 H 6.44

Dideuteriertes 36, Schmp. $136 - 138^\circ\text{C}$, feine Nadeln.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.37$ (s, 2 Ring-H), 6.9 (mc, 10 aromat. H), 7.4 (mc, 6 aromat. H), 7.8 (mc, 4 aromat. H).

M(70eV): $m/e = 386$ (100 % $\text{M}^+ + 2$), 295 (20 %), 294 (34 %), 194 (18 %), 193 (20 %), 192 (66 %).

Hochauflösung: $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{D}_2$ (s. Seite 95).

3. 1-Lithio-1-phenylsulfoxyl-cis,trans-2,3-diphenylcyclopropan
(38-Li)

365 mg (1.15 mmol) 38 wurden in 10 ml THF gelöst und bei -20°C mit 1.2 ml einer 1.6 m (1.9 mmol) n-Butyllithium-Lösung umgesetzt. Deuterierung nach 10 min ergab zu $>95\%$ monodeuteriertes 38 mit Rohschmp. $136 - 140^{\circ}\text{C}$, Rein-Schmp. $144 - 146^{\circ}\text{C}$ in 82% Ausb. (300 mg, 0.94 mmol).

IR(KBr): $2230(\text{C-D})$, $1040(\text{S=O})\text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.87$ und 3.57 (zweimal d, AB-System von H-2 und H-3, $J = 6.8\text{ Hz}$), 7.22 , 7.29 und 7.32 (drei s, jeweils 5 aromat. H).

Aufwärmen der Anion-Lösung führte zu einer intensiv-roten Farbe; es konnten nach Aufarbeiten keine niedermolekularen Anteile mehr isoliert werden (s. Seite 96).

4. 1-Lithio-1-phenylsulfonyl-2,3-diphenylcyclopropan (39-Li)

1.0 g (3.0 mmol) 39ct in 40 ml THF wurden bei -20°C mit verschiedenen Basen in 39ct-Li überführt: 4 ml einer 1.4 m (5.6 mmol) Methyllithium-Lösung in Ether; 2 ml einer 2.2 m (4.4 mmol) n-Butyllithium-Lösung (Hexan); 4.3 ml einer 1.4 m (6.0 mmol) Lithiumdiisopropylamid-Lösung in THF. Aufarbeitung der gelblich-roten Lösung mit D_2O lieferte $0.88 - 0.95\text{ g}$ ($2.6 - 2.8$, $88 - 95\%$) zu $>95\%$ monodeuteriertes 39ct.

IR(KBr): $2250(\text{C-D, schwach})$, $1300(\text{SO}_2)$, $1150(\text{SO}_2)\text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.95$ und 3.76 (zweimal d, AB-System von H-2 und H-3 mit $J = 7.5\text{ Hz}$), 7.33 (s, 10 aromat. H), 7.53 (s, 5 aromat. H).

Methylierung mit 1.42 g (10 mmol) Methyljodid (30 min bei -40°C) ergab 1.0 g (2.87 mmol, 96%) 1-Phenylsulfonyl-1-methyl-trans-2,3-diphenylcyclopropan in Form schwerer, farbloser Würfel mit Schmp. $85 - 87^{\circ}\text{C}$.

IR(KBr): 3060, 1610, 1490, 1445, 1300 (SO₂), 1140 (SO₂), 1090, 858, 753 cm⁻¹.

¹H-NMR(CCl₄): δ=1.20(s, CH₃-Gruppe), 2.76 und 3.98 (zweimal d, AB-System mit J = 8.5 Hz, H-2 und H-3), 7.3 (mc, 15 aromat. H).

UV(Dioxan): λ_{max}(log ε) = 219 (4.49), 258 (3.09), 265 (3.13), 272 (3.00).

(DS6) 4.187 mg Substanz, 11.608 mg CO₂, 2.090 mg H₂O; 14.300 mg Substanz, 8.23 ml 0.005 m Bariumperchlorat-Lösung.

C₂₂H₂₀SO₂ (348.4) Ber. C 75.84 H 5.79 S 9.18
Gef. C 75.66 H 5.59 S 9.23

Erwärmen dieser Lösung auf 0°C oder darüber verursachte eine intensiv rote Farbe (s. Seite 97), die nach etwa 5 - 6 h verblaßte und einem hellen Braun Platz machte. Protonierungsversuche aller Art (Eisessig, Salzsäure in THF, wässrige Schwefelsäure, Wasser, Phosphatpuffer pH = 7) führten nie zu definierten Produkten.

Außer Acenaphthylen ließ sich auch bei einem Cycloadditionsversuch keine niedermolekulare Substanz isolieren: Zutropfen von 1.0 g (3.0 mmol) 39ct-Li in 50 ml THF bei -60°C zu 4.5 g (30 mmol) Acenaphthylen in 50 ml THF bei 0°C. Protonieren und Aufarbeiten nach 1 h.

Benzolsulfinsäure, die im Blindversuch isoliert werden konnte, war im Reaktionsansatz nicht vorhanden.

334 mg (1.0 mmol) 39cc in 10 ml THF wurden bei -50°C mit 1.0 ml einer 1.6 m n-Butyllithium-Lösung versetzt und nach 5 min protoniert bzw. deuteriert. Rohausb. beim Deuterieren 317 mg, Roh-Schmp. 117 - 123°C (die Substanz kristallisierte beim Einrotieren); Umkrist. aus Methanol liefert 170 mg (0.51 mmol, 51 %) 39tt, das laut NMR zu ~91 % monodeuteriert war, mit Schmp. 126 - 128°C (Lit. ¹⁴³: 128 - 129°C).

IR(KBr): 2250 (C-D schwach), 1308 (SO₂), 1150 (SO₂) cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.20 (s, 2 Cyclopropan-H), 7.0 (mc, 10 aromat. H), 7.6 (mc, 2 aromat. H), 8.1 (mc, 2 aromat. H)

Die starke Aufspaltung der aromatischen Protonen ist charakteristisch für die trans,trans-Verbindung, im all-cis-Sulfon absorbieren die Aromaten als Singulett (s. Seite 124). Die IR und NMR-Daten sind in Einklang mit Lit. ¹⁴³. Ausb. bei Protonierung 63 %. Erwärmen der Anion-Lösung auf 0°C verursachte eine ganz langsame Rotfärbung; bei 20°C war nach 30 min noch rund die Hälfte des Cyclopropan vorhanden (NMR). Sonst gleiches Verhalten wie bei 39ct-Li.

Zusammenfassung

1. Aus cis-1-Brom-2-phenylcyclopropan 18c sowie dem trans-Isomeren 18t erhält man mit Lithiumnaphthalid in THF und anschließender Carboxylierung und Methylierung das identische 23 : 77 Gemisch der cis,trans isomeren 1-Carbomethoxy-2-phenylcyclopropane 19c und 19t. Die entsprechenden Reaktionen von 1-Brom-cis,cis-2,3-dimethylcyclopropan 14cc sowie des trans,trans-Isomeren 14tt führen zu einer 9 : 91 Mischung der zugehörigen Ester 20cc und 20tt. Sekundäre Cyclopropylbromide reagieren also mit dem Naphthalin-Radikalanionen unter dissoziativem Elektronentransfer zu Radikalen, deren Inversion - entgegen Literaturangaben - schneller ist als die Elektronenübertragung; die Inversionsfrequenz muß $> 5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ sein.
2. Bei den optisch aktiven 1-Halogen-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropanen 10, 11 und 12 zeigen sich bei der Reduktion mit Naphthalin-Radikalanionen ausgeprägte Solvens-, Gegenion- und Halogen-Effekte auf das Ausmaß an Retention der Konfiguration, das zwischen 0.0 und 53 % liegen kann. Damit ist eine halogenhaltige Radikalanion-Zwischenstufe $[\text{R-Hal}]^{\ominus} \text{M}^{\oplus}$ nachgewiesen. Eine intramolekulare Elektronenübertragung wird für die partielle Retention verantwortlich gemacht.
3. Durch Aufnahme eines Elektrons in eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung möglicherweise gebildete Radikalanionen $[\text{R-Hal}]^{\ominus} \text{M}^{\oplus}$ lassen sich durch bimolekulare Abfangreaktion mit Naphthalin-Radikalanionen nicht nachweisen.
4. 1-Brom-cis,trans-2,3-diphenylcyclopropan 5ct sowie das cis,cis-Isomere 5cc reagieren mit überschüssigem Lithium in THF bei -60°C unter disrotatorischer Ringöffnung zum (Z,E) bzw. (E,E)-1,3-Diphenylallylanion 7. Es wird bewiesen, daß Ringöffnung weder auf der Stufe des Cyclopropylradikals 1 noch der Cyclopropyllithiumverbindung 6 stattfindet, sondern durch Elektronentransfer auf intermediär gebildetes 6.

Racemisierung des optisch aktiven 1-Lithio-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropane 13, langsame Isomerisierung der cis,trans-isomeren 1-Lithio-2-phenylcyclopropane 28c und 28t und Konfigurationsstabilität der cis,trans isomeren 1-Lithio-cis-2,3-dimethylcyclopropane 15cc und 15tt unter der Einwirkung von Lithium bzw. Lithiumnaphthalid zeigen als strukturelle Voraussetzung für einen stereochemisch manifestierbaren Elektronentransfer auf Cyclopropyllithium-Derivate das Vorhandensein mindestens einer Phenylgruppe. Die Verwandtschaft der Elektronentransfer-Prozesse auf Cyclopropylhalogenide und Lithiumcyclopropane wird hervorgehoben.

5. cis bzw. trans-1,2-Diphenylcyclopropan 25c und 25t reagieren mit Lithium bei -60°C in THF zum 1,3-Dilithio-1,3-diphenylpropan 27, das bei Raumtemperatur unter Lithiumhydrid-Abspaltung in das 1,3-Diphenylallylanion 7 übergeht. Eine Reduktion des Allylanions durch überschüssiges Lithium zum Radikaldianion, mit Kalium sogar zu einem Trianion wird gefunden.
6. Deprotonierung des cis-1,3-Diphenylpropens 24c mit Lithium-N-isopropyl-N-cyclohexylamid in THF bei -45°C ermöglicht einen zweiten Zugang - der erste Weg ist unter 4. beschrieben - zum bislang unbekannten (Z,E)-1,3-Diphenylallylanion Z,E-7, das NMR-spektroskopisch (mit perdeuterierten Phenylresten) und durch die Protonierungsprodukte charakterisiert wird. Die Isomerisierung zum (E,E)-1,3-Diphenylallylanion E,E-7 wird NMR-spektroskopisch gemessen. Kinetische Daten: $\Delta H^{\ddagger} = 17.3 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^{\ddagger} = 2 \text{ Cl}$. Eine Gegenion-Stabilisierung des Übergangszustandes der Rotation von 0.8 kcal/mol , wird durch Zusatz von Hexamethylphosphorsäuretrisamid aufgehoben, wodurch erstmals die Isomerisierung eines Solvens-getrennten Ionenpaares ermittelt werden konnte. Aus der Gleichgewichtslage gelang NMR-spektroskopisch die Bestimmung des Enthalpieunterschieds zwischen den E,E- und Z,E-Isomeren zu $\Delta H^{\ddagger} = 1.3 \text{ kcal/mol}$. Ohne Gegenion-Beteiligung (s. o.) erfordert es damit 19.4 kcal/mol , um das E,E-Isomere E,E-7 in das Z,E-Isomere Z,E-7 zu überführen.-Bei 60°C koaleszieren die Allylprotonen der beiden Isomeren im

NMR-Spektrum. - Die bekannten Beispiele von Rotationsbarrieren in "Allylanionen" werden in diesem Zusammenhang neu diskutiert.

7. Das 1,3-Diphenylallylradikal 2 ist aus dem 1,3-Diphenylallylanion 7 durch Oxidation mit Quecksilber-I- und II-chlorid, Jod und Nitrobenzol erhältlich und anhand der Dimerisierungsprodukte nachgewiesen. Das Z,E-Isomere Z,E-2 wird aus dem Z,E-Allylanion Z,E-7 mit Nitrobenzol bei -67°C und darunter dargestellt. Aus der Isomerenverteilung der getrennt isolierten und identifizierten cis,trans isomeren 1,3,4,6-Tetraphenylhexadiene-(1,5) 3 und einer näherungsweisen Lösung der Formalkinetik läßt sich die Geschwindigkeitskonstante der Rotation im (Z,E)-1,3-Diphenylallylradikal Z,E-2 zu $k < 5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ abschätzen. Aus dem beobachteten Isomerenverhältnis bei Raumtemperatur wird die untere Grenze der Isomerisierung des (E,E)-1,3-Diphenylallylradikals E,E-2 zu $\Delta G^{\ddagger}_{-67^{\circ}\text{C}} = 4.7 \text{ kcal/mol}$ ermittelt. - Im Zusammenhang mit der Allylanion-Isomerisierung (s. 4.) wird die große Bedeutung von Ladungs-Lokalisierung auf Rotationsbarrieren delokalisierten Systeme diskutiert; vergleichbare Systeme ohne Ladung sind prinzipiell konfigurations-"labiler".
8. cis,trans-2,3-Diphenylcyclopropylquecksilberchlorid 4ct wird durch Natriumborhydrid zu 60 % in trans-1,2-Diphenylcyclopropan 25t und zu 40 % in Bis-(cis,trans-2,3-diphenylcyclopropyl)-quecksilber 29 überführt. Ringöffnung des intermediär gebildeten Cyclopropylradikals 1ct tritt bei -70°C nicht ein, bei Raumtemperatur beobachtet man ~ 1 % Ringöffnung. Die Stereochemie der Cyclopropylradikal-Ringöffnung kann so nicht untersucht werden. Erhitzen des Symmetrisierungsprodukts 29 in Substanz auf 200°C liefert quantitativ trans,trans-1,3,4,6-Tetraphenylhexadien-(1,5) 3tt.
9. 1-Lithio-2,3-diphenylcyclopropane mit $\text{R}^1 = -\text{H}$ und $-\text{S-C}_6\text{H}_5$ sind stabil gegen thermische Ringöffnung; mit $\text{R}^1 = -\text{SO-C}_6\text{H}_5$ und $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ hingegen tritt Ringöffnung oberhalb 0°C ein, jedoch ohne zu isolierbaren Produkten zu führen. Die Gründe

für diese Phänomene werden diskutiert. Beim Phenylsulfonyl-system wird ein kinetisches Argument für die konrotatorische Ringöffnung des Cyclopropylanions 39-Li erbracht.

10. In einer neuen Synthese lassen sich Phenylmercaptocyclopropane aus Olefin und Chlormethylphenylsulfid in guten Ausbeuten nach der Phasen-Transfer-Methode darstellen.

Literaturverzeichnis

1. R.B. Woodward und R. Hoffmann, "Die Erhaltung der Orbital-symmetrie", Verlag Chemie, Weinheim 1970.
2. M. J. S. Dewar, Fortschr. Chem. Forsch. 23, 1 (1971);
G. Boche und G. Szeimis, Angew. Chem. 83, 979 (1971);
E. Haselbach, Helv. Chim. Acta 54, 2257 (1971);
D. T. Clark und D. B. Adams, Nature (London) Phys. Sci. 233, 121 (1971);
P. Merlet, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker und S. Shih, J. Am. Chem. Soc. 96, 959 (1974);
L. Farnell und W. G. Richards, Chem. Comm. 1973, 334.
3. G. Greig und J. C. J. Thynne, Trans. Faraday Soc. 62 3338 (1966); 63 1369 (1967).
4. S. Sustmann, Dissertation Münster 1974.
5. H. M. Walborsky und J.-C. Chen, J. Am. Chem. Soc. 92, 7573 (1970).
6. J. D. Roberts und D. Schuster, J. Org. Chem. 27, 51 (1962).
7. R. Sustmann und D. Brandes, Chem. Ber. 109, 354 (1976) dort weitere Literatur.
8. S. Sustmann, Ch. Rüchardt, A. Bieberbach und G. Boche, Tetrahedron Lett. 1972, 4759.
9. S. Sustmann und Ch. Rüchardt, ibid. 1972, 4765.
10. Ch. Rüchardt, persönliche Mitteilung.
11. G. W. Griffin, J. Covell, R. C. Petterson, R. M. Dodson und G. Klose, J. Am. Chem. Soc. 87, 1410 (1965).
12. a) G. M. Whitesides und J. San Filippo Jr., ibid. 92, 6611 (1970);
b) C. L. Hill und G. M. Whitesides, ibid. 96, 870 (1974);
c) R. P. Quirk und R. E. Lea, ibid. 98, 5973 (1976);
d) B. Giese, persönliche Mitteilung.
13. Methoden der anorganischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/1, Thieme, Stuttgart 1970.
14. a) J. F. Garst, Acc. Chem. Res. 4, 400 (1971);
b) N. L. Holy, Chem. Rev. 74, 243 (1974).
15. G. Boche, D. Martens und H.-U. Wagner, J. Am. Chem. Soc. 98 2668 (1976).
16. J. W. Burley und R. N. Young, J. C. S. Perkin II, 1972, 835.

17. a) "Ions and Ion Pairs in Organic Reactions", Bd. I, Ed. M. Szwarc, Wiley-Interscience, New York N. Y., 1972,
b) Bd. II, New York N. Y., 1974.
18. G. Boche, Habilitationsschrift Universität München 1974.
19. Diese Möglichkeit wird insbesondere bei elektrochemischen Reduktionen diskutiert:
a) siehe z. B. J. Casanova und L. Ebersson in "The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond", Patai, John Wiley, London 1973, S. 980 ff.,
b) J. L. Webb, C. K. Mann und H. M. Walborsky, J. Am. Chem. Soc. 92, 2042 (1970).
20. E. J. Hart und M. Anbar, "The Hydrated Electron", Wiley-Interscience, New York 1968, S. 138 ff.
21. H. M. Walborsky und M. S. Aronoff, J. organomet. Chem. 51, 55 (1973).
22. H. M. Walborsky und M. S. Aronoff, *ibid.* 51, 31 (1973).
23. a) R. W. Fessenden und R. H. Schuler, J. Chem. Phys. 39, 2147 (1963),
b) H. M. Walborsky und J.-C. Chen. J. Am. Chem. Soc. 93, 671 (1971).
24. a) D. E. Applequist und A. G. Peterson, *ibid.* 83, 862 (1961),
b) H. M. Walborsky, F. J. Impastato und A. E. Young, *ibid.* 86, 3283 (1964).
25. H. M. Walborsky und F. M. Hornyak, *ibid.* 77, 6026 (1955).
26. D. Seyferth und H. M. Cohen, J. Organomet. Chem. 1, 15 (1963).
27. M. J. S. Dewar und J. M. Harris, J. Am. Chem. Soc. 91, 3652 (1969).
28. J. Jacobus und D. Pensak, Chem. Comm. 1969, 400.
29. a) C. J. Pedersen, Org. Synth. 52, 66 (1972);
b) G. W. Gokel und H. D. Durst, Synthesis 1976, 168.
30. G. L. Krueger, F. Kaplan, M. Orchin und W. H. Faul, Tetrahedron Lett. 1965, 3979.
31. D. E. Mc Greer, P. Morris und G. Carmichael, Can. J. Chem. 41, 726 (1963).
32. J. W. Hausser und M. J. Grubber, J. Org. Chem. 37, 2648 (1972).

33. G. C. Closs und J. J. Coyle, J. Am. Chem. Soc. 87, 4270 (1965).
34. B. Bockrath und L. M. Dorfman, J. Phys. Chem. 77, 2618 (1973).
35. J. F. Garst und F. E. Barton, II, J. Am. Chem. Soc. 96, 523 (1974).
36. a) S. P. Mishra und M. C. R. Symons, J. C. S. Perkin II, 1973, 391;
b) M. Polanyi, "Atomic Reactions", Williams and Norfolk, Baltimore, Ma. 1932;
c) W. E. Wentworth, R. S. Becker und R. Tung, J. Phys. Chem. 71, 1652 (1967);
d) E. Warhurst und R. Whittacker, Trans. Faraday Soc. 62, 707 (1966).
37. W. L. Jörgensen und L. Salem, "Orbitale organischer Moleküle", Verlag Chemie, Weinheim 1974.
38. a) L. J. Altman und B. W. Nelson, J. Am. Chem. Soc. 91, 5163 (1969);
b) L. J. Altman und T. R. Erdman, Tetrahedron Lett. 1970, 4891.
39. H. M. Walborsky, F. P. Johnson und J. B. Pierce, J. Am. Chem. Soc. 90, 5222 (1968).
40. S. Bank und D. A. Juckett, *ibid.* 98, 7742 (1976).
41. K. D. Jordan, J. A. Michejda und P. D. Burrow, *ibid.* 98, 7189 (1976).
42. a) "Free Radicals", Bd. I, Ed. J. K. Kochi, Wiley-Interscience, New York 1973;
b) *ibid.*, S. 510;
c) *ibid.*, S. 40 ff.
43. E. V. Dehmlow und J. Schönefeld, Ann. 744, 42 (1971).
44. Vgl.: Le Van Chau und M. Schlosser, Synthesis 1973, 112.
45. Vgl.: D. Seyferth, H. Yamazaki und D. L. Alleston, J. Org. Chem. 28, 703 (1963).
46. Vgl. dazu: K. Kitatani, T. Hiyaama und H. Nozaki, J. Am. Chem. Soc., 97, 949 (1975).
47. H. Günther, "NMR-Spektroskopie", Thieme, Stuttgart 1973.
48. R. Stoermer, Cl. Thier und E. Laage, Chem. Ber. 58, 2607 (1925).

49. T. Clark und P. v. R. Schleyer, Chem. Comm. 1976, 798.
50. J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. v. R. Schleyer, R. Seeger und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 98, 5419 (1976).
51. Übersicht: R. G. Bergman in Lit. 42a), S. 191 ff.
52. a) N. L. Bauld, J. Cessac, C.-S. Chang, F. R. Farr, J. Am. Chem. Soc. 98, 4561 (1976);
b) G. Boche, D. Martens und W. Danzer, Angew. Chem. 82, 1003 (1969);
c) A. Bieberbach, Dissertation, Universität München 1976.
53. H. H. Freedman, V. R. Sandel und B. P. Thill, J. Am. Chem. Soc. 89, 1762 (1967).
54. M. W. Rathke und A. Lindert, *ibid.* 93, 2318 (1971).
55. a) R. Waack und P. West, *ibid.* 86, 4494 (1964);
b) P. West, R. Waack und J. J. Purmort, *ibid.* 92, 840 (1970).
56. L. D. Mc Keever in Lit. 17a), S. 263 und dort zitierte Literatur, s. a. Lit. 57, 60 und 62.
57. G. J. Heiszwolf und H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 1345 (1967);
G. J. Heiszwolf, A. A. van Drunen und H. Kloosterziel, *ibid.* 88, 1377 (1969).
58. Dr. T. J. Atkins, E. J. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, USA, sei für die Überlassung einer Probe von 1, 5, 9, 13-Tetramethyl-1, 5, 9, 13-tetraazacyclohexadecan gedankt.
59. J. E. Nordlander und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 81, 1769 (1959).
60. P. West, J. J. Purmort und S. V. Mc Kinley, *ibid.* 90, 797 (1968).
61. T. B. Thompson und W. T. Ford, Abstracts, 170th National Meeting of the American Chemical Society, Chicago Ill., Aug. 1975, Organic Division paper No. 67.
62. V. R. Sandel, S. V. Mc Kinley und H. H. Freedman, J. Am. Chem. Soc. 90, 495 (1968).
63. J. W. Burley und R. N. Young, J. C. S. Perkin II, 1972, 1843.
64. M. Schlosser und J. Hartmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 4674 (1976).
65. Prof. Dr. H. Ahlbrecht, Gießen, Vortrag an der Universität München am 28.1.1977.

66. D. J. Cram, "Fundamentals of Carbanion Chemistry", Academic Press, New York 1965.
67. a) J. P. C. M. van Dongen, H. W. D. van Dijkman und M. J. A. de Bie, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 93, 29 (1974);
b) D. H. O'Brien, C. R. Russell und A. J. Hart, *Tetrahedron Lett.* 1976, 37.
68. Vgl. R. B. Bates, D. W. Grosselink und J. A. Kaczynski, *ibid.* 1967, 205.
69. J. F. Sebastian, J. R. Grunwell und B. Hsu, *J. Organomet. Chem.* 78, C1 (1974).
70. R. J. Bushby und G. J. Ferber, *J. C. S. Perkin II*, 1976, 1688.
71. G. C. Greenacre und R. N. Young, *ibid.* 1975, 1661 und dort zitierte Literatur.
72. B. Bockrath und L. M. Dorfman, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3307 (1975).
73. G. Fraenkel, J. G. Russell und J.-H. Chen, *ibid.* 95, 3208 (1973).
74. F. J. Kronzer und V. R. Sandel, *ibid.* 94, 5750 (1972).
75. P. C. Lauterbur, *Tetrahedron Lett.*, 1961, 274; H. Spiesecke und W. G. Schneider, *ibid.* 1961, 468 geben eine Umrechnung von 160 ppm/Ladung an; dieser Wert ist bei Allylanionen offensichtlich nicht anwendbar.
76. R. Waack, L. D. Mc Keever und M. A. Doran, *Chem. Comm.* 1969, 117.
77. R. F. Childs, E. F. Lund, A. G. Marshall, W. J. Morrissey und C. V. Rogerson, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5924 (1976).
78. Übersichtsartikel: N. Kornblum, *Angew. Chem.* 87, 797 (1975).
79. G. A. Russell, E. D. Janzen und E. T. Storm, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1807 (1964).
80. Weygand, Hilgetag, "Organisch-Chemische Experimentierkunst", Hrsg. G. Hilgetag, 4. Aufl., Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1970, S. 780 f und S. 796 ff.
81. W. Y. Wen, D. R. Johnson und M. Dole, *J. Phys. Chem.* 78, 1798 (1974).
82. P. Debye, *Trans. Electrochem. Soc.* 82, 265 (1942).
83. W. J. Moore, "Physical Chemistry", 5. Aufl., Longman, London 1972, S. 333 ff.

84. P. v. R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders und J. C. Rosenfeld, J. Am. Chem. Soc. 91, 5174 (1969).
85. P. J. Krusic, P. Meakin und B. E. Smart, *ibid.* 96, 6211 (1974).
86. Persönliche Mitteilung Dr. R. Sustmann an Dr. G. Boche.
87. S. Masamune, K. Hojo, Kiyomi Hojo, G. Bigam und D. L. Rabenstein, J. Am. Chem. Soc. 93, 4966 (1971).
88. Siehe z. B.: G. Wittig, V. Rautenstrauch und F. Winkler, Tetrahedron Suppl. 7, 189 (1966).
89. Siehe z. B. A. J. Bloodworth und R. J. Bunce, J. C. S. Perkin I, 1972, 2787.
90. H. Herrmann, R. Huisgen und H. Mäder, J. Am. Chem. Soc. 93, 1779 (1971), dort weitere Literatur.
91. E. Vogel, Angew. Chem. 66, 640 (1954); R. E. K. Winter, Tetrahedron Lett. 1965, 1207.
92. a) M. Newcomb und W. T. Ford, J. Am. Chem. Soc. 95, 7186 (1973);
b) D. Martens, Dissertation Universität München 1974.
93. A. Streitwieser, Jr., J. E. Williams, Jr., S. Alexandratos und J. M. McKelvey, J. Am. Chem. Soc. 98, 4778 (1976).
94. A. H. Cowley und W. D. White, *ibid.* 91, 34 (1969).
95. U. Schöllkopf, G. J. Lehmann, J. Paust und H. D. Härtl, Chem. Ber. 97, 1527 (1964).
96. G. Klamann, P. Weyerstahl und F. Nerdel, Ann. 710, 59 (1967).
97. M. Saquet, C. R. Acad. Sci., Ser. C 275, 283 (1972).
98. M. Makosza und B. Serafin, Roczn. Chem. 39, 1799 (1965); C. A. 64, 17475 (1966). Übersichtsartikel: J. Dockx, Synthesis 1973, 441; E. V. Dehmlow, Angew. Chem. 86, 187 (1974).
99. Vgl. die Identifizierung eines Isomeren von 36 bei: H. Dürr, Chem. Ber. 103, 369 (1970).
100. A. Ratajczak, F. A. L. Anet und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 89, 2072 (1967).
101. K. Buckl, Diplomarbeit Universität München 1976.
102. W. T. Ford und M. Newcomb, J. Am. Chem. Soc. 95, 6277 (1973).
103. H. H. Freedman, G. A. Dovrakian und V. R. Sandel, J. Am. Chem. Soc. 87, 3019 (1965).

104. R. Criegee, Angew. Chemie 80, 585 (1968).
105. J. E. Mulvaney und D. Savage, J. Org. Chem. 36, 2592 (1971).
106. W. Bunge in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. I/2, Thieme, Stuttgart 1959, S. 765 ff.
107. A. Weissberger und E. S. Prokauer "Organic Solvents", Bd. II, 3. Aufl. von Techniques of Organic Chemistry, Interscience, New York 1970.
108. H. Gilman, T. A. Beel, C. G. Brannen, H. W. Bullock, G. E. Dunn und L. S. Miller, J. Am. Chem. Soc. 71, 1499 (1949).
109. H. Gilman und F. K. Cartledge, J. Organomet. Chem. 2, 447 (1964).
110. Etherische Lösungen des Naphthalin-Radikalanions sind nur begrenzt haltbar. Vgl.: J. C. Carnahan, Jr. und W. D. Closson, J. Org. Chem. 37, 4469 (1972).
111. Vgl. z. B.: P. Eberhard, Dissertation Universität München 1971.
112. H. M. Walborsky und A. E. Young, J. Am. Chem. Soc. 86, 3288 (1964).
113. H. M. Walborsky, L. Barash, A. E. Young und F. J. Impastato, *ibid.* 83, 2517 (1961).
114. H. M. Walborsky und F. J. Impastato, *ibid.* 81, 5835, (1959).
115. Bedienungsanleitung zum Gerät LEP, Carl-Zeiss-Werke, S. 7.
116. Vgl.: C. L. Osborn, T. C. Shields, B. A. Shoulders, J. F. Krause, H. V. Cortez, P. D. Gardner, J. Am. Chem. Soc. 87, 3158 (1965).
117. E. Bayer, "Gas-Chromatographie", 2. Aufl., Springer, Berlin 1962, S. 80.
118. P. S. Skell und A. Y. Garner, J. Am. Chem. Soc. 78, 3409 (1956).
119. D. Seyferth, H. Yamazaki und D. L. Alleston, J. Org. Chem. 28, 703 (1963).
120. S. D. Ross und M. Finkelstein, J. Am. Chem. Soc. 79, 6547 (1957).
121. G. Märkl und A. Merz, Synthesis 1973, 295.
122. Vgl.: C. M. Starks, J. Am. Chem. Soc. 93, 195 (1971).

123. G. J. M. Kerk, J. G. van der Noltes und L. G. A. Luijten, J. Appl. Chem. 7, 366 (1957).
124. E. Krause und R. Becker, Chem. Ber. 53, 173 (1920).
125. Vgl.: L. Pichat und P. Carbonnier, Comm. énergie at. (France), Rappt. No. 1148, 1 (1959), C. A. 54 15262b.
126. R. Schiff, Ann. 220, 99 (1883).
127. S. Yamashita, Bl. Chem. Soc. Jap. 34, 487 (1961).
128. W. P. Neumann und R. Sommer, Angew. Chem. 75, 788 (1963); vgl. auch W. P. Neumann, "Die organische Chemie des Zinns", Ferdinand Enke, Stuttgart 1967, S. 52 f.
129. H. M. Walborsky und F. J. Impastato, Chem. and Ind. 1958, 1960.
130. C. H. De Puy, G. M. Dappen, K. L. Eilers und R. A. Klein, J. Org. Chem. 29, 2813 (1964).
131. A. Burger und W. L. Yost, J. Am. Chem. Soc. 70, 2198 (1948).
132. L. D. Metcalfe und A. A. Schmitz, Analyt. Chem. 33, 363 (1961).
133. L. B. Rodewald und M. C. Lewis, Tetrahedron 27, 5273 (1971).
134. L. A. Izydore und R. G. Ghirardelli, J. Org. Chem. 38, 1970 (1973).
135. R. J. Bushby und G. J. Ferber, J. C. S. Perkin II, 1976, 1683.
136. E. K. Rawnio und W. A. Bonmer, J. Org. Chem. 31, 396 (1966).
137. G. H. Beaven und J. Norman, J. Chem. Soc. 1957, 658.
138. S. G. Beech, J. H. Turnbull und W. Wilson, *ibid.* 1952, 4686.
139. D. Y. Curtin, H. Gruen, J. G. Hendrickson und H. E. Knipmeyer, J. Am. Soc. 83, 4838 (1961).
140. H. Böhme, H. Fischer und R. Frank, Ann. 563, 62 (1949).
141. K.-C. Tin und T. Durst, Tetrahedron Lett. 1970, 4643; Synthesis 1971, 1332.
142. R. Otto, J. Prakt. Chem. [2] 40, 527 (1889).
143. R. Breslow, J. Brown und J. J. Gajewski, J. Am. Chem. Soc. 89, 4383 (1967).
144. W. E. Truce und V. V. Badiger, J. Org. Chem. 29, 3277 (1964).
145. R. A. Abramovitch und J. Roy, Chem. Comm. 1965, 542.

146. R. Huisgen in "Methoden der organischen Chemie", (Houben-Weyl-Müller), Bd. III/1, Thieme, Stuttgart 1955, S. 99 ff.
147. A. A. Frost und R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", Wiley, London 1953, S. 74 ff.
148. G. Boche und D. R. Schneider, Tetrahedron Lett. 1976, 3657.
149. G. Binsch in "Topics in Stereochemistry", E. L. Eliel und N. L. Allinger, Ed., Vol. 3, Interscience, New York 1968, S. 97 ff.
150. W. H. Westphal, "Physikalisches Praktikum", 4. Aufl. Vieweg, Braunschweig 1943, S. 62.

Lebenslauf

Am 1. Juli 1949 wurde ich als dritter Sohn des Physikers Walter Schneider und seiner Frau Gisela, geb. Stelter, in Erlangen geboren. Von 1955 bis 1959 besuchte ich die Volksschule in München und trat 1959 in das Maria-Theresia-Gymnasium München ein, das ich 1968 mit der Reifeprüfung verließ.

Im Wintersemester 1968/69 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München, legte im Oktober 1970 die Diplomvorprüfung und im März 1973 den mündlichen Teil der Diplomhauptprüfung ab.

Seit Mai 1973 arbeitete ich unter der Anleitung von Herrn Privatdozent Dr. G. Boche an der vorliegenden Diplom- und Doktorarbeit. Von Juni 1974 bis Oktober 1976 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft angestellt, seit November 1976 verwalte ich die Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten. Von April 1969 bis Juni 1976 war ich Stipendiat der Studienstiftung des Deutschen Volkes, die letzten zwei Jahre davon Promotionsstipendiat.

Seit Januar 1971 bin ich mit Monika Schneider, geb. Schneider, verheiratet.



